

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-319698

(43)Date of publication of application : 16. 11. 2001

---

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

---

(21)Application number : 2000-  
139042

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO  
LTD

(22)Date of filing : 11. 05. 2000 (72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

---

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTRIC CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coloring matter sensitized photoelectric conversion element and a photoelectric cell that have been improved in a converging efficiencyincident photon-to-current conversion efficiency(IPCE) and short-circuit current density (Jsc).

SOLUTION: This photoelectric conversion element comprises a optical anode with two or more layers composed of porous semiconductor fine particlesa charge transport layer and a counter electrode. The long wavelength edges of the optical-absorption wavelength range of the optical anode of two layers or more (wavelengths on the long-wavelength side where the absorbance of 10% of the absorbance to the maximum absorption wavelength) are different from each other.

---

### CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]An optical anode more than two-layer [ which consists of a porosity semiconductor particulate ].

A charge transfer layer.

A counter electrode.

It is the optoelectric transducer provided with the aboveand long wavelength ends (wavelength by the side of long wavelength which shows 10% of absorbance of an absorbance in maximal absorption wavelength) of

the optical absorption wavelength range of an optical anode more than two-layer [ said ] differ mutually.

[Claim 2]An optoelectric transducer by which a long wavelength end of an optical absorption wavelength range is arranged more in order of short wavelength in the optoelectric transducer according to claim 1 at the incident light side as for an optical anode more than two-layer [ said ].

[Claim 3]An optoelectric transducer which laminates 2 or more sets of single cells which consist of an optical anode a charge transfer layer and a counter electrode in the optoelectric transducer according to claim 1 or 2.

[Claim 4]An optoelectric transducer whose relative standard deviation of an open circuit light electromotive voltage which said single cell is electrically combined in parallel and each single cell gives in the optoelectric transducer according to claim 3 is 15% or less.

[Claim 5]An optoelectric transducer whose relative standard deviation of short circuit photoelectric current which said single cell is electrically combined in series and each single cell gives in the optoelectric transducer according to claim 3 is 15% or less.

[Claim 6]An optoelectric transducer to which sensitization of at least one of said the optical anodes is carried out with coloring matter in the optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 7]An optoelectric transducer to which sensitization of the optical anode nearest to the light incidence side is carried out with coloring matter in the optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 8]An optoelectric transducer which is coloring matter in which said coloring matter is chosen from coloring matter of an organometallic complex a phthalocyanine system a porphyrin system and a poly methine system in the optoelectric transducer according to claim 6 or 7.

[Claim 9]An optoelectric transducer which a semiconductor particulate which constitutes said each optical anode turns into from at least one sort of a metallic oxide chosen from titanium oxide a zinc oxide a tin oxidation thing a tungsten oxide and a niobium oxidation thing in the optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 8.

[Claim 10]An optoelectric transducer which at least two of said optical anodes become from a mutually different metallic oxide in the optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 9.

[Claim 11]An optoelectric transducer in which said charge transfer layer is an ion-conductive electrolyte in the optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 10.

[Claim 12]An optoelectric transducer in which said charge transfer layer is a room temperature fused salt electrolyte in the optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 11.

[Claim 13]A photoelectric cell using the optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 12.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the efficient optoelectric transducer by which the semiconductor electrode was laminated and a photoelectric cell (especially solar cell).

[0002]

[Description of the Prior Art]The foundation established the dye sensitizing of the semiconductor electrode as a means of electrochemical light energy conversion in the 1970s (H. GerischerPhotochem. Photobiol. 16 volumesp243-2601972). Then it develops into the sensitization method which uses a coloring matter adsorption thin film for an electrode (T. Miyasaka et al. Nature 277 volumesp638-6401979\*\*the surface 19 volumesp 532 to 541-1981 years) Furthermore particle floc with large adsorption surface area was used for the semiconductor the extensive improvement of condensing efficiency was achieved and it improved on the level used as a wet solar cell. It is expected that especially the wet solar cell produced by using the porosity condensation layer of the particles of a dye sensitizing titanium oxide semiconductor for an electrode will exceed an amorphous-silicon solar cell in respect of sunlight energy conversion efficiency and low-cost-izing. As the present skill level a ruthenium complex is used for coloring matter the visible light up to 800-900 nm can be used and nearly ten sunlight energy conversion efficiency is acquired. Such essential technology is indicated by Nature 353 volumesp 737 to 740-1991 years and a U.S. Pat. No. 4927721 itemsaid 5350644 No. JP5-504023A etc. Condensing of incident light the improvement (or improvement in the short circuit photoelectric current density  $J_{sc}$ ) in the quantum efficiency (IPCE) for entering light reflecting the efficiency of quantum conversion of a photon-electron and improvement in an open circuit light electromotive voltage ( $V_{oc}$ ) are important in order to improve further the sunlight engineering efficiency of these wet solar cells from now on.

[0003]For this purpose use for single sensitizing dye Ru complex system

black coloring matter which extended the absorption wavelength field to 920 nm in Chem. Commun. and 1705 to p1706-1997 as improvement by the side of a pigment material and the rate for Mitsutoshi is expanded in a single cell. The art to which Jsc is made to increase is shown.

However, this art of the improvement of final efficiency is insufficient as a result of IPCE. Voc etc. losing in weight on another side which a sensitization wavelength area expands. Although the method of earning efficiency for light utilization combining a dye sensitizing n-type semiconductor is indicated by J. Phys. Chem. B, the 103rd volume, the method of carrying out sensitization of the p-type semiconductor particles to p8940-8943 with coloring matter and using for an optical cathode and WO 99/No. 163599 in this optical cathode. In the cell with which the dye sensitizing efficiency and photoelectric current by the side of an optical cathode combined these in series since it was very low compared with them of an optical anode, the optical cathode side serves as a bottleneck of current and conversion efficiency is not improved.

[0004] On the other hand, although the effect which raises Voc is shown in for example J. Phys. Chem. B, 103 volumes and 9238 to p9332-1999 using the high strontium titanate of a conducting-zone energy level as a near improvement of a semiconductor material, as a result of electron injection's un-increasing the efficiency, IPCE and Jsc decrease, the efficiency of condensing falls and it has not resulted in final improve efficiency.

[0005] Thus, in energy conversion with a dye sensitizing semiconductor, Voc reflecting the energy acquisition reflecting the quantum efficiency of photoelectric conversion of the charge separation of the photoelectric current density Jsc and an electronic-electron hole becomes a relation of a tie in mutually and these simultaneous improvement is difficult.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to provide the optoelectric transducer and photoelectric cell by which the energy conversion efficiency has been improved and is providing the dye sensitizing type optoelectric transducer and photoelectric cell by which condensing efficiency, the child efficiency (IPCE) for incident light quantity and short circuit current density (Jsc) have been improved especially.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In view of the above-mentioned purpose, as a result of research, wholeheartedly this invention person, in an optoelectric transducer which has an optical anode more than two-layer [which consists of a porosity semiconductor particulate] a charge

transfer layer and a counter electrode. By using two or more optical anodes in which long wavelength ends (wavelength by the side of long wavelength which shows 10% of absorbance of an absorbance in maximal absorption wavelength) of an optical absorption wavelength range differ mutually. It found out that a dye sensitizing type optoelectric transducer by which condensing efficiency and efficiency (IPCE) for incident light quantity and short circuit current density ( $J_{sc}$ ) have been improved was obtained and thought out to this invention.

[0008] That is since an optoelectric transducer of this invention condensed incident light efficiently, it laminated two or more optical anodes in which optical absorption wavelength ranges differ.

[0009] An optoelectric transducer of this invention is used for a photoelectric cell of this invention.

[0010] When this invention fulfills a following condition, an optoelectric transducer which has the further outstanding photoelectric conversion efficiency is obtained.

[0011] (1) As for an optical anode more than two-layer [said] it is preferred that a long wavelength end of an optical absorption wavelength range is arranged more in order of short wavelength at the incident light side.

[0012] (2) Laminating 2 or more sets of single cells which consist of an optical anode, a charge transfer layer and a counter electrode has preferred things. It is preferred that relative standard deviation of an open circuit light electromotive voltage which said single cell is electrically combined in parallel and each single cell gives is 15% or less or relative standard deviation of short circuit photoelectric current which said single cell is electrically combined in series and each single cell gives is 15% or less.

[0013] (3) It is preferred that at least one of said the optical anodes consists of a porosity semiconductor particulate by which sensitization was carried out with coloring matter and it is preferred that an optical anode nearest to the light incidence side consists of a porosity semiconductor particulate by which sensitization was carried out with coloring matter. It is preferred that said coloring matter is coloring matter chosen from coloring matter of an organometallic complex, a phthalocyanine system, a porphyrin system and a poly methine system.

[0014] (4) It is preferred that a semiconductor particulate which constitutes said each optical anode consists of at least one sort of a metallic oxide chosen from titanium oxide, zinc oxide, tin oxidation thing, tungsten oxide and a niobium oxidation thing. It is preferred that at least two of said optical anodes consist of a mutually different

metallic oxide.

[0015] (5) It is preferred that said charge transfer layer is an ion-conductive electrolyte or a room temperature fused salt electrolyte.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Since the optoelectric transducer of this invention condenses incident light efficiently two or more optical anodes (photosensitive layer) in which the long wavelength ends of the sensitization wavelength range differ are used. Here the long wavelength end of the sensitization wavelength range means the wavelength by the side of the long wavelength which shows 10% of absorbance of the absorbance in the maximal absorption wavelength of an optical anode. The optical anode in which long wavelength ends differ is producible by choosing the kind and/or sensitizing dye of a semiconductor which are used for a photosensitive layer.

[0017] The optoelectric transducer of this invention laminates a single cell as preferably shown in drawing 1. A single cell is laminated in order of the transparent conductive layer 10a (or conductive layer 10) the under coat 60 the photosensitive layer 20 the charge transfer layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a (or counter electrode conductive layer 40). Said photosensitive layer 20 consists of the charge transporting materials 23 which permeated the opening between the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the coloring matter 22 and the semiconductor particulate 21 concerned. One layer or multilayered constitution may be sufficient as a photosensitive layer. The charge transporting material 23 consists of the same ingredient as the material used for the charge transfer layer 30. In order to give intensity to an optoelectric transducer the transparent substrate 50a (or substrate 50) may be formed in the conductive layer 10 and/or counter electrode conductive layer 40 side. In this invention the layer which consists of the conductive layer 10 and the substrate 50 which it is arbitrary and is formed of a "conductive substrate" the counter electrode conductive layer 40 and the substrate 50 it is arbitrary and is formed is called a "counter electrode" below. The thing it was made to make this optoelectric transducer work by connecting with an external circuit is a photoelectric cell.

[0018] In this invention in order to make light reach several photosensitive layers of all from which a sensitization wavelength area differs the photosensitive layer and conductive layer (and the base material used if needed) by the side of light incidence must be optically transparent substantially. The situation of other

photosensitive layers a conductive layer and a base material being transparent similarly and the light which penetrated the upper photosensitive layer penetrating a conductive layer and resulting in a lower layer photosensitive layer must be satisfied. However the conductive substrate of the photosensitive layer of the bottom of the heap may be opaque when the photosensitive layer does not arrange in the lower layer. Similarly when the bottom of the heap is a counter electrode a counter electrode and its base material may be opaque.

[0019] In the single cell shown in drawing 1 coloring matter 22 grade is excited the electron of the high energy in the excited coloring matter 22 grade is passed to the conducting zone of the semiconductor particulate 21 and the light which entered into the photosensitive layer 20 containing the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the coloring matter 22 reaches the conductive layer 10 by diffusion further. At this time the molecule of the coloring matter 22 grade serves as an oxidant. In a photoelectric cell while the electron in the conductive layer 10 works in an external circuit it returns to the oxidant of coloring matter 22 grade through the counter electrode conductive layer 40 and the charge transfer layer 30 and the coloring matter 22 is reproduced. The photosensitive layer 20 works as an optical anode. On the boundaries (for example the boundary of the conductive layer 10 and the photosensitive layer 20 the boundary of the photosensitive layer 20 and the charge transfer layer 30 the boundary of the charge transfer layer 30 and the counter electrode conductive layer 40 etc.) of each layer the constituents of each class may be carrying out diffusive mixing mutually.

[0020] (A) Explain the laminated structure of the element of example this invention of the internal structure of an optoelectric transducer. Two or more optical anodes charge transfer layers and counter electrodes which provide a photosensitive layer are laminated and the element of this invention is constituted. Several optical anodes in which the long wavelength ends of an optical absorption wavelength differ mutually are laminated and constituted still more preferably. That is the element of this invention is made for the purpose of condensing incident light efficiently by lamination of two or more optical anodes.

[0021] Here the example of laminated constitution is shown in drawing 6 from drawing 2. The photosensitive layer 20a which differs in a sensitization wavelength area via the transparent conductive layer 10a to both sides of the water-white base material [ like glass ] 50a whose drawing 2 is and the photosensitive layer 20b are covered The water-white base material 50a which the charge transfer layer 30 was placed by the

upper layer and lower layer and supported the transparent conductive layer 40a as a counter electrode in the topmost part. The base material 50 which supported the counter electrode conductive layer 40 of light reflex nature opaque as a counter electrode same with the bottom of the heap is arranged and these electrode layers are the cells of the structure laminated by taking electrical junction mutually. 10a and 40a of a conductive layer may be the same substance or may differ from each other. In this cell after light enters from the transparent counter electrode layer side and penetrates the charge transfer layer 30 it passes the photosensitive layer 20a and the photosensitive layer 20b one by one and is reflected by the counter electrode 40 of the bottom of the heap. Here a photosensitive layer is a porous semiconductor layer as for the photosensitive layer 20b it is preferred that the sensitization wavelength area is a long wavelength side more to the photosensitive layer 20a and the light which was not absorbed by the photosensitive layer 20a is absorbed by the lower layer photosensitive layer 20b. As for the charge transfer layer 30 it is preferred that it is a common substance through the whole cell and typically ion-conductive fused salt is used.

[0022] Although drawing 3 is a cell containing the same photosensitive layers 20a and 20b as drawing 2 the order of lamination differs about the photosensitive layer 20a. The top layers are not a counter electrode but the photosensitive layer 20a and its base material the charge transfer layer 30 is placed by the lower layer and the transparent substrate 50a with which the counter electrode 40a of a transparent conductive layer and other one side covered the transparent conductive layer 10a and the photosensitive layer 20b in one side is put on the bottom of it. Under from it is the same as that of drawing 2 and the light which entered is eventually reflected by the reflexivity counter electrode of the bottom of the heap. The composition of drawing 3 is a point of the optical absorption efficiency of the whole photosensitive layer and is more preferred than the composition of drawing 2. That is in drawing 2 since incident light may be first absorbed in part by the charge transfer layer it may be accompanied by the loss of condensing.

[0023] The composition of drawing 4 is an example for which the photosensitive layer from which three sorts of sensitization wavelength areas differ is used. An order of lamination is fundamentally the same as drawing 3 and the photosensitive layer 20c is added to the lower layer of the photosensitive layer 20b on both sides of a counter electrode (40a and 50a). Here as for the sensitization wavelength area of the photosensitive layer 20c being located in the long wavelength side is



more preferred in respect of condensing efficiency than in respect of the sensitization wavelength area of the photosensitive layer 20b. concrete -- the photosensitive layer 20a -- blue - a green field -- the photosensitive layer 20b -- green - the photosensitive layer 20c is designed in a red field have photosensitivity in a red - infrared field. [0024]Drawing 5 is the composition in which the metal lead 11 for reducing the surface resistance of an electrode to the laminated constitution of drawing 4 and raising electrical conduction to it was made to insert. A lead layer usually consists of the narrow shape of a lattice or parallel linear circuit pattern of width. Specifically 1 mm and thickness are provided for line width as 0.1 to 1 micrometer of wiring from 10 micrometers. The metal lead 11 is formed in order to raise the electrical conduction of the transparent conductive layer 10a or the transparent counter electrode 40 and it takes the composition electrically combined with the transparent conductive layer 10a or the transparent counter electrode 40. Specifically a metal lead is inserted between the inside of a transparent conductive layer or the transparent conductive layer 10a and the base material 50a and/or between the transparent counter electrode conductive layer 40a and the base material 50a. This lead layer may be opaque and is typically made with the metallic material of low electric resistance.

[0025]Drawing 6 is an example of the composition using the photosensitive layer which differs in three sorts of sensitization wavelength areas and the common counter electrode of one layer. Use the three transparent base materials 50a like glass and the photosensitive layer 20a is formed in the undersurface of the 1st base material 50a. While forming the photosensitive layer 20b in the upper surface of the 2nd base material 50a, the photosensitive layer 20c is formed in the undersurface. The common counter electrode 40 is formed in the upper surface of the 3rd base material 50a and it consists of composition filled up with the charge transfer layer 30 respectively among said photosensitive layers 20a and 20b and between the photosensitive layer 20c and the counter electrode 40. The photosensitive layers 20a, 20b and 20c and the counter electrode 40 have touched via the charge transfer layer 30 respectively by the leak hole 1a for charge transfer which penetrates the photosensitive layer 20b, the 2nd base material 50a and the photosensitive layer 20c.

[0026] In the basic constitution of drawing 6, various kinds of auxiliary layers can be inserted and used for an improvement of cell performance from drawing 2. Between a photosensitive layer and a transparent conductive layer, an under coat can be provided as a ground of a

photosensitive layer. Lamination is also changeable suitably such as providing the spacer layer for the prevention from an electric short circuit between a photosensitive layer and a counter electrode layer furthermore.

[0027] In the lamination type structure cell of above-mentioned this invention although all methods are possible for the way of each photosensitive layer and electric connection of a counter electrode according to the output (an electromotive voltage and current) made into the purpose a desirable method is a connection method shown below.

1) All the counter electrode is combined in an external circuit and consider it as a common counter electrode and similarly combine the transparent conductive layer of the ground of each photosensitive layer in an external circuit and consider it as a common anode. Namely the laminated-structure type cell which the single cell which consists of combination of a photosensitive layer and a counter electrode is wired in parallel as an equivalent circuit and is constituted.

2) The laminated-structure type cell constituted by each single cell which serves as a counter electrode from the transparent conductive layer of the ground of this and the photosensitive layer which counters connecting in series as an equivalent circuit.

[0028] The equivalent circuit showed to drawing 7 and drawing 8 by making into an example the laminated-structure type cell which consists these of three single cells. The composition (drawing 7) of 1 which consists of parallel circuits is more preferred among above 1 and the composition of two. The combination circuit which adopted both of wiring forms (as in-series as parallel) of 1 and 2 can also be used for the cell of this invention.

[0029] The output characteristics of the single cell which constitutes a lamination type cell in relation to the above-mentioned wiring form are the purposes of securing the stability of the performance of a lamination type cell and it is preferred to fulfill one of the following conditions.

\*\* The percentage which the standard deviation of the open circuit electromotive voltage ( $V_{oc}$ ) which two or more single cells which consist of an optical anode and a counter electrode are electrically combined in parallel in the equivalent circuit of the cell which laminated these single cells and each single cell gives to average value should be less than 15%.

\*\* The percentage which the standard deviation of the short circuit photoelectric current ( $I_{sc}$ ) which two or more single cells which consist of an optical anode and a counter electrode are electrically combined in

series in the equivalent circuit of the cell which laminated these single cells and each single cell gives to average value should be less than 15%.

[0030] (B) It is necessary to use a transparent conductive material from the necessity for light transmission except the conductive substrate of the conductive substrate bottom of the heap. A transparent conductive base material is constituted by a transparent conductive layer and two-layer [ of the transparent substrate which supports it ]. As a conducting agent used for a transparent conductive layer metal carbon (for example platinum gold silver copper aluminum rhodium indium etc.) or conductive metallic oxide (what doped fluoride to an indium tin multiple oxide and the tin oxide) is mentioned. A thing desirable from an optical transparency point in this is conductive metallic oxide (diacid-ized tin which doped especially fluoride).

[0031] A conductive substrate is so good that surface resistance is low. The range of desirable surface resistance is below 100 ohms / \*\* and is below 40 ohms / \*\* still more preferably. Although there is no restriction in particular in the minimum of surface resistance they are usually 0.1 ohm / \*\* grade.

[0032] A transparent conductive base material needs a substantially transparent thing in the wavelength range of 400–900 nm as for the transmissivity of the whole light it is preferred that it is not less than 50% and it is preferred that it is especially not less than 70%.

[0033] As for the coverage of conductive metallic oxide in order to secure sufficient transparency and to give high conductivity it is preferred to consider it as per [ 0.01–100 g ] base material  $1\text{m}^2$ . As for the thickness of the conductive layer about 0.02–10 micrometers is preferred.

[0034] What formed the transparent conductive layer which consists of conductive metallic oxide in the surface of transparent substrate such as glass or a plastic by spreading or vacuum evaporation as a transparent conductive base material is preferred. The electrically conductive glass which deposited the conductive layer which consists of diacid-ized tin which doped fluoride especially on the transparent substrate made with the soda lime float glass of low cost is preferred. In order to consider it as a flexible optoelectric transducer or solar cell by low cost it is good to use for a transparent polymer film what provided the conductive layer. As a material of a transparent polymer film a tetraacetyl cellulose (TAC) Polyethylene terephthalate (PET) polyethylenenaphthalate (PEN) Syndiotactic poly styrene (SPS) a polyphenylene sulfide (PPS) There are polycarbonate (PC) polyarylate (PAR) polysulfone (PSF) polyester sulfone (PES) polyether imide (PEI) cyclic polyolefin bromine-ized

phenoxyetc. As for the coverage of conductive metallic oxidein order to secure sufficient transparencyit is preferred to consider it as per [ 0.01-100g ] base material 1m<sup>2</sup> of glass or a plastic.

[0035]It is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a transparent conductive base material. The construction material of a metal lead has preferred metalsuch as aluminumcoppersilvergoldsilvergoldplatinumand nickeland is preferred. [ of especially aluminum and silver ] As for a metal leadit is preferred to install in a transparent substrate by vacuum evaporationsputteringetc.and to provide on it the tin oxide which doped fluorideor the transparent conductive layer which consists of ITO films. After providing a transparent conductive layer in a transparent substrateit is also preferred to install a metal lead on a transparent conductive layer. The fall of the incident light quantity by metal lead installation may be 1 to 5% more preferably less than 10%.

[0036] (C) In a photosensitive layer photosensitive layera semiconductor acts as what is called a photo conductorabsorbs lightperforms charge separationand produces an electron and an electron hole. In the semiconductor particulate by which dye sensitizing was carried outgenerating of optical absorptionthe electron by thisand an electron hole takes place mainly in coloring matterand a semiconductor particulate receives this electron and bears the role to transmit. As for the semiconductor used by this inventionit is preferred that it is an n-type semiconductor which gives anode current by a conductor electron serving as a carrier under optical pumping.

[0037] (1) An element semiconductor like silicon and germanium as a semiconductor particulate semiconductor particulatethe chalcogenide (for examplean oxide and a sulfide.) of an III-V system compound semiconductor and metal Compounds (for examplestrontium titanatetitanic acid calciumtitanium sodiumbarium titanatepotassium niobateetc.) etc. which have a perovskite structuresuch as a selenidecan be used.

[0038]As desirable metal being chalcogenidetitaniumtinzincirontungstenA zirconiumhafniumstrontiumindiumceriumThe oxide of yttriuma lanternvanadiumniobiumor tantalumcadmiumzincleadsilverantimony or the sulfide of bismuthcadmium or a leaden selenidethe telluride of cadmiumetc. are mentioned. As other compound semiconductorsthe selenide of phosphidessuch as zincgalliumindiumand cadmiumgallium arsenideor copper-indiumthe sulfide of copper-indiumetc. are mentioned.

[0039]The desirable example of the semiconductor used for this invention SiTiO<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>WO<sub>3</sub>ZnONb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CdSZnSPbSbBi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>CdSeCdTeGaPInPGaAsCuInS<sub>2</sub>Are CuInSe<sub>2</sub> etc. and more preferably TiO<sub>2</sub>ZnOSnO<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>WO<sub>3</sub>It is

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{CuInS}_2$  or  $\text{CuInSe}_2$  is  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  especially preferably and is  $\text{TiO}_2$  most preferably.

[0040] A single crystal or polycrystal may be sufficient as the semiconductor used for this invention. Although the single crystal from a viewpoint of conversion efficiency is preferred from viewpoints of a manufacturing cost, raw-material reservation and energy payback time etc., polycrystal is preferred and especially the porous membrane that consists of semiconductor particulates is preferred.

[0041] Although the particle diameter of a semiconductor particulate is generally an order of nm- $\mu\text{m}$  as for the mean particle diameter of the primary particle for which it is asked from the diameter when the projected area was converted into the circle, it is preferred that it is 5-200 nm and its 8-100 nm is more preferred. As for the mean particle diameter of the semiconductor particulate (aggregated particle) in dispersion liquid, 0.01-10 micrometers is preferred.

[0042] Two or more kinds of particles from which particle size distribution differs may be mixed and it is preferred that the average size of small particles is 5 nm or less in this case. Particle diameter is big for example, about 300-nm semiconductor particle may be mixed in order to scatter incident light and to raise an optical capturing rate.

[0043] As a method of producing a semiconductor particulate, Sumio Sakuhana's company of the "science of sol-gel method" AGUNE \*\* style (1998) A sol-gel method given in "the thin-layer-coating art by a sol-gel method" (1995) etc. of TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE composition of the monodisperse particle by the new synthetic method gel -\*\*\*\* method and size gestalt control of Tadao Sugimoto -- wait -- \*\*\*\* the 35th volume No. 9 and the gel -\*\*\*\* method of a 1012-1018 pages (1996) statement are preferred. The method of producing an oxide for the chloride which Degussa developed by elevated-temperature hydrolysis in an acid water matter salt is also preferred.

[0044] When a semiconductor particulate is titanium oxide, each of above-mentioned sol-gel method, gel -\*\*\*\* methods and elevated-temperature hydrolysis methods in the inside of the acid water matter salt of a chloride is preferred but the sulfuric acid method and chlorine method of a statement can also be further used for Manabu Seino's "titanium oxide physical-properties and applied-technology" Gihodo Shuppan (1997). Furthermore, as a sol-gel method, the method of the journal OBU American ceramic society of varvesthe 80th volume No. 12 and a 3157-3171 pages (1997) statement The method of chemistry OBU MATERIARUZU of burn sidesthe 10th volume No. 9 and a 2419-2425-page statement is also preferred.

[0045] (2) In order to apply the formation semiconductor particulate of a

semiconductor particle layer on a conductive substrate the above-mentioned sol-gel method other than the method of applying the dispersion liquid or the colloidal solution of a semiconductor particulate on a conductive substrate etc. can also be used. When fertilization of an optoelectric transducer the physical properties of semiconductor particulate liquid the flexibility of a conductive substrate etc. are taken into consideration the wet film production method is comparatively advantageous. As the wet film production method the applying method and print processes are typical.

[0046] When compounding the method and semiconductor which are distributed while grinding as a method of producing the dispersion liquid of a semiconductor particulate using the method and mill which are mashed with a mortar other than the above-mentioned sol-gel method the method of depositing as particles and using it as it is in a solvent etc. are mentioned.

[0047] As carrier fluid it is usable in water or various kinds of organic solvents (for example methanol ethanol isopropyl alcohol dichloromethane acetone acetonitrile ethyl acetate etc.). In the case of distribution polymer a surface-active agent a chelating agent etc. may be used as a distributed auxiliary agent if needed.

[0048] As a coating method the air knife method the braid method etc. the roller method a dip method etc. as a meter ring system as an application system as that where application and a meter ring are made at identical parts The slide hopper method given in the wire bar method currently indicated by JP58-4589 Ba U.S. Pat. No. 2681294 items said 2761419 No. the 2761791 No. etc. the extrusion method the curtain method etc. are preferred. Spin method and a spray method are also preferred as a general aviation. As a wet printing method letterpress offset and the three major print processes of photogravure are begun and an intaglio a rubber plate screen-stencil etc. are preferred. According to liquid viscosity or wet thickness the desirable film production method is chosen from these.

[0049] The viscosity of the dispersion liquid of a semiconductor particulate is greatly influenced with additive agent such as a kind of semiconductor particulate dispersibility and a use solvent kind a surface-active agent and a binder. In a viscous liquid (for example 0.01 - 500 Poise) the extrusion method the cast method screen printing etc. are preferred. It is able for the slide hopper method the wire bar method or spin method to be preferred and to make it a uniform film with hypoviscosity liquid (for example 0.1 or less Poise). If there is a certain amount of coverage spreading according to the extrusion method also by the case of hypoviscosity liquid is possible. Thus what is

necessary is just to choose the wet film production method suitably according to the viscosity of coating liquid, coverage, base material, spreading speed, etc.

[0050] The layer of a semiconductor particulate can carry out multilayer spreading of the dispersion liquid of a semiconductor particulate with which not only a monolayer but particle diameter is different or can also carry out multilayer spreading of the coating layer containing the semiconductor particulate (or a different binder/additive agent) from which a kind differs. Also when thickness is insufficient, multilayer spreading is effective at one-time spreading. The extrusion method or the slide hopper method is suitable for multilayer spreading. When carrying out multilayer spreading, a multilayer may be applied simultaneously and two coats may be given one by one about ten times from several times. When giving two coats further one by one, screen printing can also be used preferably.

[0051] Since the support pigment quantity per unit project area increases so that the thickness (it is the same as the thickness of a photosensitive layer) of a semiconductor particle layer generally becomes thick, the capturing rate of light becomes high but since the generated diffusion length of electron increases, the loss by electric charge recombination also becomes large. Therefore, the desirable thickness of the semiconductor particle layer of each optical anode is 0.5–30 micrometers. Since layers other than the bottom of the heap of the opposite hand of light incidence need to make light penetrate while performing optical absorption, as for the thickness of a semiconductor particle layer, 1–10 micrometers is preferred, 2–9 micrometers are more preferred, and its 4–7 micrometers are still more preferred. The bottom of the heap may be thicker than this. In each optical anode, per base material 1m<sup>2</sup> of a semiconductor particulate, as for coverage, 0.5–30g are preferred, and 3–12g are more preferred.

[0052] Heat-treating is preferred in order to raise improvement in film strength and adhesion with a base material while contacting semiconductor particulates electronically after applying a semiconductor particulate on a conductive substrate. The range of desirable cooking temperature is not less than 40 °C and less than 700 °C and is not less than 100 °C and 600 °C or less, more preferably. Cooking time is 10 minutes – about 10 hours. When using the low base material of the melting point or softening temperature like a polymer film, high temperature processing is not preferred in order to cause degradation of a base material. It is preferred that it is low temperature as much as possible also from the viewpoint of cost. Low temperature-ization becomes possible by

concomitant use of the small semiconductor particulate of 5 nm or less described previously heat-treatment under existence of mineral acid etc. [0053] It is the purpose of increasing the surface area of conductor particles in the second half of heat-treatment or raising the purity near the semiconductor particulate and raising the electron injection efficiency from coloring matter to semiconductor particles and electrochemical plating treatment using chemical plating and titanium trichloride solution using a titanium tetrachloride aqueous solution may be performed for example.

[0054] As for a semiconductor particulate what has large surface area is preferred so that much coloring matter can be adsorbed. For this reason as for the surface area in the state where the layer of the semiconductor particulate was applied on the base material it is preferred that they are 10 or more times to a project area and it is preferred that they are further 100 or more times. Although this maximum does not have restriction in particular they are usually about 1000 times.

[0055] (3) As sensitizing dye used for a coloring matter photosensitive layer organometallic complex coloring matter methine coloring matter porphyrin system coloring matter and phthalocyanine system coloring matter are preferred. Since the wavelength band of photoelectric conversion is made large as much as possible and conversion efficiency is raised two or more kinds of coloring matter is mixable. The coloring matter to mix and its rate can be chosen so that it may double with the target wavelength band and intensity distribution of a light source.

[0056] As for such coloring matter it is preferred to have the suitable bond groups (interlocking group) to the surface of a semiconductor particulate. As desirable bond groups a COOH group an OH radical an  $\text{SO}_3\text{H}$  basis The chelation group which has pi conductivity like a cyano group a  $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  group a  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$  group or oxime diimine hydroxyquinoline salicylate and an alpha-keto enone rate is mentioned. A COOH group a  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  group and especially a  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$  group are especially preferred. These bases may form the alkaline metal etc. and the salt and may form inner salt. If an acidic group is contained like [ in case a methine chain forms a squarylium ring and a crocodile NIUMU ring ] in the case of poly methine coloring matter it will be good also considering this portion as bond groups.

[0057] Hereafter the desirable coloring matter used for a photosensitive layer is explained concretely.

[0058] (a) As for a metal atom when metal-complex-coloring-matter coloring matter is metal complex coloring matter it is preferred that it is ruthenium Ru. As ruthenium complex coloring matter for example A U.S. Pat.



No. 4927721 item said 4684537 No. The complex pigment of a statement is mentioned to No. world JP98B / [ said 5084365 No. said 5350644 No. said 5463057 No. said 5525440 No. JP7-249790A Patent Publication Heisei No. 504512 / ten to /and ] 50393 etc.

[0059] The ruthenium complex coloring matter furthermore used by this invention is following general formula (I):  $(A_1)_p Ru (B-a) (B-b) (B-c) \dots$  (I)

It is preferred for it to be alike and to be expressed more.  $A_1$  expresses the ligand chosen from the group which consists of  $ClSCNH_2OBrICNNCO$  and  $SeCN$  among general formula (I) and  $p$  is an integer of 0-3.  $B-a$ ,  $B-b$  and  $B-c$  are the following formulas B-1 to B-10 independently respectively. : [0060]  
[Formula 1]

[0061] (However if  $R_{11}$  expresses a hydrogen atom or a substituent and considers it as a substituent.) The alkyl group which is not replaced [ substitution with a halogen atom and 1-12 carbon atoms or ] The aryl group which is not replaced [ substitution with the aralkyl group which is not replaced / substitution with 7-12 carbon atoms or / or 6-12 carbon atoms or ] A carboxylic acid group and a phosphate group (the acid radical of these may form the salt) are mentioned. Straight chain shape or branched state may be sufficient as the alkyl part of an alkyl group and an aralkyl group and a monocycle or polycyclic (a condensed ring set) may be sufficient as the aryl portions of an aryl group and an aralkyl group. The organic ligand chosen from the compound expressed is expressed.  $B-a$ ,  $B-b$  and  $B-c$  may be the same or may differ from each other.  
[0062] Although a desirable example of metal complex coloring matter is shown below, this invention is not limited to these.

[0063]

[Formula 2]

[0064]

[Formula 3]

[0065]

[Formula 4]

[0066] (b) The methine coloring matter with preferred coloring matter used for methine coloring matter this invention is poly methine coloring mattersuch as cyanine dye, merocyanine dye and SUKUWARIRIUMU coloring matter. In these merocyanine dye and squarylium coloring matter are preferred.

[0067] About a synthetic method of these coloring matter. F. M. Harmer (F. M. Hamer) work "heterocyclic party \*\*\*\*\*- Cyanine Dyes and Related Compounds (Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes.) and Related Compounds" John Willie and Sons (John Wiley & Sons)-New York London 1964 annual publications Day em Sturmer (D. M. Sturmer) work "heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry (Heterocyclic Compounds-Special.) topics in heterocyclic chemistry" Chapter 18 Section 14 the 482nd to 515 pages John - Willie and Sons (John Wiley & Sons)-New York London 1977 annual publications ROZZU chemistry OBU carbon party UNZU (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds) 2nd. Ed. vol. IV part B 1977 \*\*Chapter 15 the 369th to 422 pages ERUSEBIA science public company ink (Elsevier Science Publishing Company Inc.) company \*\*New York the British patent No. 1077611 Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal the 40th volume It is indicated in literature etc. which were quoted by No. 3253-258 pages Dyes and Pigments the 21st volume 227-234 pages and these articles.

[0068] In addition phthalocyanine and naphthalocyanine and the derivativemetal phthalocyanines Metal naphthalocyanine the porphyrins containing the derivativetetraphenylporphyrin and tetraaza porphyrin the derivative and metalloporphyrin its derivative etc. can be used preferably. The coloring matter used for dye laser can be used for this invention.

[0069] (4) In order to make coloring matter stick to an adsorption semiconductor particulate of coloring matter to a semiconductor particulate a method of immersing a conductive substrate which has the semiconductor particle layer dry well in a solution of coloring matter or applying a solution of coloring matter to a semiconductor particle layer can be used. In the case of the former it is usable in dip coating a dip method the roller method the air knife method etc. In the case of dip coating adsorption of coloring matter may be performed at a room temperature and it may carry out by carrying out heating flowing back as indicated to JP7-249790A. As a latter coating method there are the wire bar method the slide hopper method the extrusion method the curtain method spin method a spray method etc. and printing methods include letterpress offset photogravure screen-stencil etc. A solvent can be suitably chosen according to the solubility of coloring matter. for example alcohols (methanol ethanol and t-butanol.) nitril (acetonitrile and propionitrile.) such as benzyl alcohol nitromethane such as 3-methoxy

propionitrile and halogenated hydrocarbon (dichloromethane.) ether (diethylether.) such as a dichloroethane, chloroform and chlorobenzene dimethyl sulfoxide such as a tetrahydrofuran and amide (N,N-dimethylformamide.) N-methyl pyrrolidone such as NN-dimethyl acetamide 1,3-dimethylimidazolidinone 3-methyl oxazolidinone ester species (ethyl acetate butyl acetate etc.) Carbonic ester ketone (diethyl carbonate ethylene carbonate propylene carbonate etc.) hydrocarbon (acetone 2-butanone cyclohexanone etc.) (hexane petroleum ether benzene toluene etc.) and these mixed solvents are mentioned.

[0070] About viscosity of a solution of coloring matter as well as the time of formation of a semiconductor particle layer various print processes other than the extrusion method are suitable in a viscous liquid (for example 0.01 - 500 Poise). It is possible to use a film with the slide hopper method, the wire bar method or suitable spin method and uniform all with hypoviscosity liquid (for example 0.1 or less Poise).

[0071] Thus what is necessary is just to choose an adsorption method of coloring matter suitably according to viscosity of coating liquid of coloring matter, coverage, a conductive substrate, spreading speed etc. When fertilization is considered as short the one of time which coloring matter adsorption after spreading takes as possible is good.

[0072] Since existence of unadsorbed coloring matter becomes the disturbance of element performance it is preferred that washing removes promptly after adsorption. It is preferred that use a wet cleaning tank and an organic solvent like polar solvent such as acetonitrile and an alcohols solvent washes. In order to increase the amount of adsorption of coloring matter heat-treating before adsorption is preferred. After heat-treatment in order to avoid that water sticks to the semiconductor particulate surface it is preferred to make coloring matter adsorb quickly among 40-80 °C without returning to ordinary temperature.

[0073] The amount of all [ used ] of coloring matter has preferred per [ unit surface area (1 m<sup>2</sup>) / 0.01 ] - 100 mmol of a conductive substrate. As for the amount of adsorption to a semiconductor particulate of coloring matter it is preferred that they are per [ semiconductor particulate 1g / 0.01 ] - 1 mmol. By considering it as the amount of adsorption of such coloring matter the sensitization effect in a semiconductor is fully acquired. On the other hand if there is too little coloring matter the sensitization effect will become insufficient and if there is too much coloring matter coloring matter which has not adhered to a semiconductor will float and it will become the cause of reducing the sensitization effect.

[0074] Coadsorption of the colorless compound may be carried out to a

semiconductor particulate in order to reduce an interaction of the coloring matter like a meeting. A steroid compound (for example chenodeoxycholic acid) etc. which have a carboxyl group as a hydrophobic compound which carries out coadsorption are mentioned. An ultraviolet ray absorbent can also be used together.

[0075] After adsorbing coloring matter amines may be used and the surface of a semiconductor particulate may be processed in order to promote removal of excessive coloring matter. Pyridine 4-t-butylpyridine polyvinyl pyridine etc. are mentioned as desirable amines. When these are fluids it may use as it is and it may dissolve and use for an organic solvent.

[0076] (D) A charge transfer layer charge transfer layer is a layer containing a charge transporting material which has the function to supplement an oxidant of coloring matter with an electron. As an example of a typical charge transporting material which can be used by this invention\*\* As an ion transport material a solution (electrolysis solution) which ion of a redox couple dissolved what is called a gel electrolyte with which gel of a polymer matrix was impregnated in a solution of a redox couple a fused salt electrolyte containing a oxidation reduction counter ion and also a solid electrolyte are mentioned. Carrier movement in \*\* solid other than a charge transporting material in which ion is concerned can also use an electron transport material and an electron hole (hole) transported material as a material in connection with electrical conduction. These can be used together.

[0077] (1) A fused salt electrolyte fused salt electrolyte is preferred from a viewpoint of coexistence of photoelectric conversion efficiency and endurance. When using a fused salt electrolyte for an optoelectric transducer of this invention For example known iodine salts such as pyridinium salt imidazolium salt a triazolium salt etc. which are indicated to WO 95/No. 18456 JP 8-259543 A electrochemistry the 65th volume No. 11923 pages (1997) etc. can be used.

[0078] As fused salt which can be used preferably what is expressed by either a following general formula (Y-a) (Y-b) and (Y-c) is mentioned.

[0079]

[Formula 5]

[0080]  $Q_{y1}$  expresses the atom group who can form the aromatic cation of 5 or 6 membered-rings with a nitrogen atom among a general formula (Y-a). As for  $Q_{y1}$  it is preferred to be constituted by one or more sorts of atoms chosen from the group which consists of a carbon atom a hydrogen atom a nitrogen atom an oxygen atom and a sulfur atom.

[0081] A five-membered ring formed of  $Q_{y1}$ . An oxazole ring a thiazole ring an imidazole ring a pyrazole ring an isoxazole ring a thiadiazole ring. It is preferred that they are an oxadiazole ring or a triazole ring. It is more preferred that they are an oxazole ring a thiazole ring or an imidazole ring and it is preferred that they are especially an oxazole ring or an imidazole ring. As for six membered-rings formed of  $Q_{y1}$ , it is preferred that they are a pyridine ring a pyrimidine ring a pyridazine ring a pyrazine ring or a triazine ring and it is more preferred that it is a pyridine ring.

[0082]  $A_{y1}$  expresses a nitrogen atom or a phosphorus atom among a general formula (Y-b).

[0083] A general formula (Y-a) (Y-b) and (Y-c) inner  $R_{y1} - R_{y6}$  are alkyl groups (even if it is 1-24 carbon atoms and straight chain shape preferably and is branched state) which is not replaced [ substitution or ] independently respectively. May be cyclic and For example a methyl group an ethyl group a propyl group an isopropyl group a pentyl group a hexyl group an octyl group a 2-ethylhexyl group t-octyl group a decyl group dodecyl a tetradecyl group 2-hexyldecyl group Alkenyl groups which are not replaced [ substitution or ] such as an octadecyl group a cyclohexyl group and a cyclopentyl group (it may be 2-24 carbon atoms and straight chain shape preferably or may be branched state and) For example a vinyl group an allyl group etc. are expressed and it is an alkyl group with 2-18 carbon atoms or an alkenyl group with 2-18 carbon atoms more preferably and is an alkyl group with 2-6 carbon atoms especially preferably.

[0084] Among  $R_{y1}$  in a general formula (Y-b) -  $R_{y4}$  a non-aromatic ring in which two or more connect with mutually and they contain  $A_{y1}$  may be formed among  $R_{y1}$  in a general formula (Y-c) -  $R_{y6}$  two or more may connect mutually and they may form a ring structure.

[0085] A general formula (Y-a) (Y-b) inner  $Q_{y1}$  and  $R_{y1} - R_{y6}$  may have a substituent and as an example of a desirable substituent halogen atoms (F Cl Br I etc.) a cyano group and an alkoxy group (a methoxy group.) aryloxy groups (phenoxy group etc.) such as an ethoxy group and an alkylthio group (a methylthio group.) Alkoxy carbonyl groups such as an ethyl thio group (ethoxycarbonyl group etc.) carbonic ester groups (ethoxycarbonyloxy group etc.) and an acyl group (an acetyl group.) sulfonyl groups (a methane sulfonyl group.) such as a propionyl group and benzoyl Acyloxy groups such as a benzenesulfonyl group (an acetoxyl group a benzoyloxy group etc.) A sulfonyloxy group (a methane sulfonyloxy group a toluenesulfonyloxy group etc.) phosphonyl groups (diethyl phosphonyl group etc.) and an amide group (an acetyl amino group.) Carbamoyl groups (NN-

dimethylcarbamoyl group etc.) such as a benzoylamino group alkyl groups (a methyl group an ethyl group a propyl group an isopropyl group a cyclopropyl group a butyl group a 2-carboxyethyl group benzyl etc.) an aryl group (a phenyl group a tolyl group etc.) Heterocycle groups (a pyridyl group an imidazolyl group a furanyl group etc.) alkenyl groups (a vinyl group 1-propenyl group etc.) etc. are mentioned.

[0086] A compound expressed by a general formula (Y-a) (Y-b) or (Y-c) may form a polymer via  $Q_{y1}$  or  $R_{y1} - R_{y6}$ .

[0087] Such fused salt can also be used together with fused salt which could use it alone or could use it having mixed two or more sorts and which replaced an iodine anion with other anions. As an iodine anion and an anion to replace halide ion  $NSC^-$  ( $Cl^-$   $Br^-$  etc.)  $BF_4^-$   $PF_6^-$   $ClO_4^-$   $(CF_3SO_2)_2N^-$   $_2N^{(CF_3)_2SO_2^-}$   $CF_3SO_3^-$   $CF_3COO^-$   $Ph_4B^-$   $_3C^{(CF_3)_2SO_2^-}$  etc. are mentioned as a desirable example and it is more preferred that they are  $_2N^{(CF_3)_2SO_2^-}$  or  $BF_4^-$ . Other iodine salts such as  $LiI$  can also be added.

[0088] Although an example of fused salt preferably used by this invention is given to below it is not necessarily limited to these.

[0089]

[Formula 6]

[0090]

[Formula 7]

[0091]

[Formula 8]

[0092]

[Formula 9]

[0093]

[Formula 10]

[0094]

[Formula 11]

[0095]

[Formula 12]

[0096] It is more desirable not to use a solvent for the above-mentioned fused salt electrolyte. As for the content of fused salt although the solvent mentioned later may be added it is preferred that it is more than 50 mass % to the whole electrolyte composition. It is preferred that more than 50 mass % is iodine salt among salts and it is still more preferred that it is not less than 70%.

[0097] It is preferred to add iodine to an electrolyte composition as for content of iodine it is preferred that it is [as opposed to / the whole electrolyte composition / in this case] 0.1 to 20 mass % and it is more preferred that it is 0.5 to 5 mass %.

[0098] (2) As for an electrolysis solution when using an electrolysis solution for an electrolysis solution charge transfer layer it is preferred to comprise an electrolyte, a solvent and an additive. An electrolyte of this invention is the combination (as an iodide) of  $I_2$  and an iodide. [LiI and] Metal iodide such as NaI, KI, CsI and  $CaI_2$  or tetraalkylammonium iodide, Iodine salt of the 4th class ammonium compound such as pyridinium iodide and imidazolium iodide etc. Combination of  $Br_2$  and a bromide (as a bromide) [LiBr and] Metal bromide such as NaBr, KBr, CsBr and  $CaBr_2$  or others which are the bromine salt of the 4th class ammonium compound such as a tetraalkylammonium salt's picture and a pyridinium salt's picture etc. Sulfur compound such as metal complex such as a ferrocyanic acid salt-ferrocyanic acid salt and ferrocene ferrocenium ions, sodium polysulfide and alkyl thiol, alkyl disulfide, viologen coloring matter, hydroquinone, quinone etc. can be used. An electrolyte which combined iodine salt of the 4th class ammonium compound such as  $I_2$ , LiI, pyridinium iodide, imidazolium iodide also in this is preferred in this invention. An electrolyte mentioned above may be mixed and used.

[0099] Desirable electrolytic concentration of more than 0.1M is below 15M and more than 0.2M is below 10M still more preferably. Addition concentration of desirable iodine in a case of adding iodine to an electrolyte is less than more than 0.01M-0.5M.

[0100] As for a solvent used for an electrolyte by this invention it is desirable for a dielectric constant to be high in improving ion mobility and for viscosity to be a compound which improves effective-carriers concentration and can reveal outstanding ion conductivity. As such a solvent carbonate compound such as ethylene carbonate and propylene carbonate, Heterocyclic compound such as 3-methyl-2-

oxazolidinone dioxane Ether compounds such as diethyl ether ethylene glycol dialkyl ether propylene glycol dialkyl ether polyethylene-glycol dialkyl ether Chain ethers such as polypropylene-glycol dialkyl ether Methanol ethanol ethylene glycol monoalkyl ether Propylene glycol monoalkyl ether polyethylene-glycol monoalkyl ether Alcohol such as polypropylene-glycol monoalkyl ether Ethylene glycol propylene glycol polyethylene glycol A polyhydric alcohol class of a polypropylene glycol glycerine etc. acetonitrile Aprotic polar substances such as nitrile compounds such as guru taro dinitrile methoxy acetonitrile propionitrile and benzonitrile dimethyl sulfoxide and sulfolane water etc. can be used.

[0101] At this invention it is J. Am. Ceram. Soc. and 80. (12) Basic compounds such as *tert*-butylpyridine which is indicated to 3157-3171 (1997) 2-picoline 26-lutidine can also be added. in a desirable density range in a case of adding a basic compound more than 0.05M is below 2M. [0102] (3) It can also be used in gel electrolyte this invention making an electrolyte able to gel with techniques such as polymer addition oil gelatinizing agent addition a polymerization containing polyfunctional monomer and crosslinking reaction of polymer (solidification). When making it gel by polymer addition it is "Polymer Electrolyte Reviews-1 and 2" (J. R. MacCallum and C. A. Vincent). [ jointly and ] Although a compound indicated to ELSEVIER APPLIED SCIENCE can be used especially polyacrylonitrile and polyvinylidene fluoride can be used preferably. By oil gelatinizing agent addition. When making it gel J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sec. 46779 (1943) J. Am. Chem. Soc. 1115542 (1989) J. Chem. Soc. Chem. Commun. . 1993390 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35-1949 (1996) Although Chem. Lett. 1996885 J. Chm. Soc. Chem. Commun. 1997 and a compound indicated to 545 can be used a desirable compound is a compound which has amide structure in molecular structure.

[0103] When making an electrolyte gel by crosslinking reaction of polymer it is desirable to use together polymer and a cross linking agent containing a reactant group which can construct a bridge. A reactant group in which desirable bridge construction is possible In this case nitrogen-containing heterocycle. Are (for example a pyridine ring an imidazole ring a thiazole ring an oxazole ring a triazole ring a morpholine ring a piperidine ring a piperazine ring etc.) and a desirable cross linking agent They are the reagents (for example alkyl halide aralkyl halide sulfonic ester an acid anhydride acid chloride an isocyanate etc.) of two or more organic functions in which an electrophilic reaction is possible to a nitrogen atom.

[0104] (4) In hole transporting material this invention a hole transporting material which combined organicity inorganic matter or these



both instead of an electrolyte can be used.

[0105](a) As an organic hole transporting material applicable to organic hole transporting material this inventionThe NN'-diphenyl NN'-bis(4-methoxyphenyl)-(11'-biphenyl)-44'-diamine (J. Hagen et al. Synthetic Metal 89 (1997) 215-220)A 22'77'-tetrakis (NN-di-p-methoxy phenylamine) 99'-spirobifluorene (Nature Vol. 395 8 Oct. 1998 p583-585 and WO97/10617)An aromatic diamine compound which connected the 3rd class aromatic amine unit of 11-bis{4-(di-p-tolylamino) phenyl} cyclohexane (JP59-194393A)44aromatic amine which two or more fused aromatic rings replaced by a nitrogen atom including two or more tertiary amine represented with \*\*BISU [(N-1-naphthyl) -N-phenylamino] biphenyl (JP5-234681A)Aromatic triamine (U.S. Pat. No. 4923774JP4-308688A)NN'-diphenyl N which have starburst structure with a derivative of triphenylbenzene. Aromatic diamines such as N'-bis(3-methylphenyl)-(11'-biphenyl)-44'-diamine (U.S. Pat. No. 4764625)alpha,alpha',alpha'-tetramethyl alpha and alpha'-bis(4-di-p-tolylamino phenyl)-p-xylene (JP3-269084A)As a p-phenylene diamine derivative and the whole molecule a triphenylamine derivative unsymmetrical in three dimensions (JP4-129271A)A compound which an aromatic diamino group replaced by a pyrenyl group (JP4-175395A)Aromatic diamine which connected the 3rd class aromatic amine unit by ethylene (JP4-264189A)Aromatic diamine which has styryl structure (JP4-290851A)A benzylphenyl compound (JP4-364153A)a thing which connected tertiary amine by a fluorene group (JP5-25473A)Triamine compound (JP5-239455A)pith dipyridyl aminobiphenyl (JP5-320634A)NN and N-triphenylamine derivative (JP6-1972A)Aromatic amine shown in aromatic diamine (JP7-138562A) which has FENO affected in structure a diaminophenyl phenanthridine derivative (JP7-252474A)etc. can be used preferably.

[0106]An alpha-octylthiophene and alpha and omega-dihexyl- alpha-octylthiophene (Adv. Mater. 1997 9 No. 7 p557)A hexadodecyl DODESHI thiophene (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995 34 No. 3 and p303-307)Oligo thiophene compounds such as 28-dihexyl ANSURA [23-b:67-b'] dithio Foehn (JACS Vol. 120 No. 4-1998 p664-672)Polypyrrole (K. Murakoshi et al.; Chem. Lett. 1997 p471)Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (NALWA work.) Polyacetylene indicated to WILEY publication and its derivative Poly (p-phenylene) and its derivative poly (p-phenylene vinylene) and its derivative poly thienylene vinylene and its derivative a polythiophene and its derivative poly aniline and its derivative Conductive polymers such as a polytoluidine and its derivative can be used preferably.

[0107]In order to control a dopant level to an electron hole (hole)

transported material as indicated to Nature Vol. 395 8 Oct. 1998 and p583-585. In order to add a compound containing a cation radical like tris (4-bromophenyl) aminium hexachloro antimonate or to perform potential control on the surface of an oxide semiconductor (compensation of a space charge layer) a salt like Li [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] may be added.

[0108] (b) A p type inorganic compound semiconductor can be used as an inorganic hole transporting material. As for a p type inorganic compound semiconductor of this purpose it is preferred that a band gap is not less than 2 eV and it is preferred that it is not less than 2.5 eV. Ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor needs to be smaller than ionization potential of conditions to a coloring matter adsorption electrode which can return an electron hole of coloring matter. Although the desirable range of ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor changes with coloring matter to be used generally it is preferred that it is [not less than 4.5 eV] 5.5 eV or less and it is preferred that it is [not less than 4.7 eV] 5.3 eV or less. A desirable p type inorganic compound semiconductor is a compound semiconductor containing copper of monovalence. As an example of a compound semiconductor containing copper of monovalence. \*\*

CuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>OCuSCuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub> etc. are mentioned. Also in this CuI and CuSCN are preferred and CuI is the most preferred. As other p type inorganic compound semiconductors GaPNiOCoFeOBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>MoO<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. can be used.

[0109] As for desirable Hall mobility of a charge transfer layer containing a p type inorganic compound semiconductor more than 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/V-sec is below 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/V-sec. More than 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/V-sec is below 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/V-sec still more preferably. Desirable conductivity of a charge transfer layer of more than 10<sup>-8</sup> S/cm is below 10<sup>-2</sup> S/cm and more than 10<sup>-6</sup> S/cm is 10 or less S/cm still more preferably.

[0110] (5) Two kinds of methods can be considered about a formation method of a formation charge transfer layer of a charge transfer layer. One pastes a counter electrode together previously on a semiconductor particulate contained layer which made sensitizing dye support and it is the method of putting a liquefied charge transfer layer between the gap. Another is the method of giving a charge transfer layer directly on a semiconductor particulate contained layer and a counter electrode will be given after that.

[0111] A vacuum process which uses a pressure lower than an ordinary pressure process and ordinary pressure which use capillarity by immersion etc. as how to put a charge transfer layer in the case of the

former and replaces the gaseous phase by the liquid phase can be used. [0112] In the case of the latter in a wet charge transfer layer a counter electrode will be given with un-drying and a liquid leakage control measure of an edge part will also be taken. There is also a method of applying by a wet type in the case of a gel electrolyte and solidifying by methods such as a polymerization and a counter electrode can also be given after drying and fixing in that case. As a method of giving a wet organic hole transporting material besides an electrolysis solution and a gel electrolyte dip coating the roller method a dip method the air knife method the extrusion method the slide hopper method the WAYABA method spin method a spray method the cast method various print processes etc. can be considered like grant of a semiconductor particulate contained layer or coloring matter.

[0113] In the case of an electron hole (hole) transported material of a solid electrolyte or a solid charge transfer layer can be formed by dry membrane formation processing of a vacuum deposition method a CVD method etc. and a counter electrode can also be given after that. An organic hole transporting material can be introduced into an inside of an electrode with techniques such as a vacuum deposition method the cast method the applying method a spin coat method dip coating an electrolytic polymerization method and photoelectrical depolymerization method. Also in an inorganic solid compound it can introduce into an inside of an electrode with techniques such as the cast method the applying method a spin coat method dip coating and an electrolytic plating method.

[0114] When considering fertilization although correspondence is also possible by closing an edge part promptly after painting in the case of an electrolysis solution which cannot be solidified or a wet hole transporting material In the case of a hole transporting material which can be solidified after carrying out film formation of the electron hole transporting bed by wet grant it is more preferred to solidify by methods such as photopolymerization and a heat radical polymerization. Thus what is necessary is just to choose a film grant method suitably according to liquid nature or a process condition.

[0115] As moisture in a charge transfer layer 10000 ppm or less are 2000 ppm or less desirable still more preferably and is 100 ppm or less especially preferably.

[0116] (E) The counter electrode counter electrode needs to act as an anode of an optoelectric transducer and the same transparent conductive material as the above-mentioned conductive substrate needs to be used for it from the necessity for light transmission except a counter electrode of the bottom of the heap. As a conducting material used for a

counter electrode conductive layer metal carbon (for example platinum gold silver copper aluminum magnesium rhodium indium etc.) or conductive metallic oxide (what doped fluoride to an indium tin multiple oxide and tin oxide) is mentioned. Also in this platinum gold silver copper aluminum and magnesium can be preferably used as a counter electrode layer. An example of a desirable supporting board of a counter electrode is glass or a plastic is applied or vapor-deposited and uses the above-mentioned conducting agent for this. Although thickness in particular of a counter electrode conductive layer is not restricted 3 nm - 10 micrometers are preferred. When a counter electrode conductive layer is metal the thickness is 5 micrometers or less preferably and ranges of it are 5 nm - 3 micrometers still more preferably. Surface resistance of a counter electrode layer is so good that it is low. As a range of desirable surface resistance it is below 80 ohms / \*\* and is below 20 ohms / \*\* still more preferably.

[0117] The counter electrode should just stick the conductive layer side of a substrate which applies plates or vapor-deposits a conducting material directly on a charge transfer layer (PVDCVD) or has a conductive layer. As well as a case of a conductive substrate when especially a counter electrode is transparent it is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a counter electrode. A fall of incident light quantity by desirable construction material of a metal lead and an installation method and metal lead installation is the same as a case of a conductive substrate.

[0118] A counter electrode of the bottom of the heap may be opaque (when there is no photosensitive layer in an opposite hand of a under from a counter electrode i.e. a light incidence face). From a viewpoint of raising a capturing rate of light a counter electrode of the bottom of the heap is so preferred that light reflex nature is large. Layer structure of a counter electrode conductive layer which consists of conductive materials may be sufficient as a counter electrode of the bottom of the heap and it may comprise a counter electrode conductive layer and a supporting board.

[0119] (F) When using an electron transport material and a hole transporting material for other layer charge transfer layers in order to prevent a short circuit of a counter electrode and a conductive substrate it is preferred to paint a thin film layer of a conductive substrate and a semiconductor precise between photosensitive layers as an under coat beforehand.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  are preferred as an under coat and it is  $\text{TiO}_2$  still more preferably. An under coat can be painted by Electrochimi. Acta 40 and the spray pyrolysis method

indicated to 643-652 (1995). Desirable thickness of an under coat is 5-1000 nm or less and its 10-500 nm is still more preferred.

[0120] Functional layers such as a protective layer and an antireflection layer may be provided in both a conductive substrate and both [ one side or ] which act as an electrode. When forming such a functional layer in a multilayer, the simultaneous multilayer applying method and the serial applying method can be used but from a viewpoint of productivity, the simultaneous multilayer applying method is preferred. In the simultaneous multilayer applying method when productivity and the homogeneity of a coat are considered, the slide hopper method and the extrusion method are suitable. Vacuum deposition, the sticking method etc. can be used for formation of these functional layers according to the construction material.

[0121]

[Example] Hereafter an example explains this invention concretely. At this example, the laminate type battery which consists of lamination of drawing 4 and an equivalent circuit of drawing 7 was assembled in the following procedure.

[0122] 1. On one side of the substrate of alkali free glass with a base material thickness for photosensitive layers of 0.4 mm of the production 1, topmost part of a transparent conductive base material. The whole surface was uniformly coated with fluoride dope type diacid-ized tin with the CVD method and surface resistance about 15 ohm/[ 600 nm in thickness and ] \*\*and light transmittance (500 nm) formed the transparent conductive base material which covered 85% of conductive diacid-ized tin membrane on one side.

2) On one side of the substrate of alkali free glass with a lowermost base material thickness [ in pars intermedia ] for photosensitive layers of 0.4 mm. The whole surface is uniformly coated with fluoride dope type diacid-ized tin with a CVD method like above 1. On one side, surface resistance about 6 ohm/[ 200 nm in thickness and ] \*\*and light transmittance (500 nm) covered 90% of conductive ITO (indium tin oxide) with the CVD method and both sides have further already formed the base material covered with the transparent conducting film. An ITO film is used as a counter electrode as a ground in which diacid-ized tin membrane supports the photosensitive layer of a dye sensitizing semiconductor in these conducting films.

[0123] 2. In accordance with the manufacturing method of a statement in the J. Am. Ceramic Soc. 80 volume of preparation C. J. Barbe and others of titanium dioxide particle content coating liquid and the paper of p3157, Titanium tetra isopropoxide was used for the titanium material, the

temperature of the polymerization reaction in the inside of autoclave was set as 230 °C and the titanium dioxide dispersed matter of 11 % of the weight of titanium dioxide concentration was compounded. The average size of the primary particle of the obtained titanium dioxide particles was about 10 nm.

[0124] 30% of the weight of the polyethylene glycol (the average molecular weight 20000 the Wako Pure Chem make) was added and kneaded to the titanium dioxide to this dispersed matter and the viscous emulsion for spreading was obtained.

[0125] 3. This coating liquid is applied to the diacid-ized tin covering surface side of two sorts of transparent conductive substrates produced by 1 and 2 of the production above 1 of a titanium dioxide semiconductor particle layer by a thickness of 100 micrometers with a doctor blade method. After drying for 60 minutes at 25 °C it calcinated for 30 minutes at 500 °C with the electric furnace and the titanium dioxide layer was covered. The coating volume of the titanium dioxide was 10 g/m<sup>2</sup> and thickness was 8 micrometers.

[0126] 4. As sensitizing dye to 400–600 nm of preparation of a coloring matter adsorption solution which has absorption in the visible wavelength region of short wavelength comparatively. The poly methine coloring matter (coloring matter A) of the following structural formula was dissolved in the mixed solvent of ethanol:DMSO (95:5) by the concentration of 0.0001 mol / L. 0.04 mol/L addition of the chenodexycolic acid was carried out as an additive agent and the solution A for adsorption of the sensitizing dye used for the topmost photosensitive layer was prepared.

[0127]

[Formula 13]

[0128] As sensitizing dye which has absorption in the long wavelength side to 750 nm and has an absorption peak in blue - green regions. It dissolved in the mixed solvent of the acetonitrile:t-butanol (1:1) which dried Ru complex pigment (coloring matter R-1) of the above-mentioned example at concentration  $3 \times 10^{-4}$  mol/L and the adsorption solution B of the sensitizing dye used for the photosensitive layer of pars intermedia was prepared.

[0129] As red sensitizing dye which has absorption to 900 nm in the long wavelength side. Dissolve in the mixed solvent of acetonitrile:t-butanol (1:1) at concentration  $5 \times 10^{-4}$  mol/L and further Ru complex pigment (coloring matter R-10) of an example as a meeting inhibitorp-

nonylphenoxyethoxy BUCHIRUSURUHON acid sodium was added 0.5% of the weight it dissolved and the solution C for adsorption of the sensitizing dye used for the lowermost photosensitive layer was prepared.

[0130]5. Among the substrates with which the adsorption titanium dioxide particulate layer of coloring matter was painted both sides immersed the conductive substrate in the above-mentioned coloring matter solution A for adsorption to each at the coloring matter solutions B and C for adsorption and one side neglected the conductive substrate (for topmost part photosensitive layers) at 40 °C under stirring for 3 hours. Thus after making a titanium dioxide particulate layer dye coloring matter the electrode was washed by acetonitrile and the dye sensitizing electrode used for the object for the topmost part the object for parts intermedia and three sorts of photosensitive layers for the bottoms was produced.

[0131]6. It was failed to scratch the surrounding layer and the euphotic zone of area  $2$  of 1.0 cm was fabricated so that it might become one-side the square of 10 mm about the  $\text{TiO}_2$  layer of the dye sensitizing  $\text{TiO}_2$  electrode of three sorts of production of a photoelectric cell. These substrates were piled up in order of the topmost part-parts intermedia-bottom so that a photosensitive layer and a counter electrode layer might face each other according to the lamination of drawing 4. Under the lowermost photosensitive layer the platinum vacuum evaporation glass substrate was arranged as a counter electrode of light reflex nature. Among these substrates as a frame-shaped spacer it inserted and the polyethylene film (20 micrometers in thickness) of thermo-compression-bonding nature was piled up so that a photosensitive layer might be surrounded and two or more substrates which heated the spacer part at 120 °C and were laminated were stuck by pressure and it fixed. Furthermore the seal of the edge part of a cell was carried out with epoxy resin adhesive.

[0132]Next it let the stoma for electrolysis solution pouring in beforehand provided in the corner part of the spacer pass and the room temperature fused salt which comprises the presentation of Y7-2/Y8-1 / iodine = 15:35:1 (weight ratio) as an electrolysis solution was infiltrated into inter-electrode space by a 50 °C basis using capillarity. All of the above cell fabrication process and the process of electrolysis solution pouring were carried out in above-mentioned dew point -60 °C dry air. After pouring of fused salt the cell was attracted under the vacuum for several hours the inside of a cell was deaerated and low melting glass stopped the stoma for pouring in after the end.

[0133]Thus the dye sensitizing semiconductor wet type photocell (example

1) of this invention in which the photosensitive layer from which a wavelength characteristic differs was laminated was produced.

[0134]The lamination type cell (examples 5 and 6) which changed and laminated an order of lamination of a photosensitive layer that three sorts of sensitization wavelength areas differed in the similar way was also produced (herein learned from the above-mentioned method and the substrate of one side conductivity was suitably used for coloring matter adsorption of the topmost photosensitive layer). Only two of three sorts of photosensitive layers were laminated and the lamination type cell (examples 2-4 and 7) which has arranged the light reflex nature platinum counter electrode to the bottom of the heap was also produced.

[0135]In the long wavelength photosensitive layer it replaced with the titanium oxide layer which carried out sensitization with the R-10 above-mentioned coloring matter and the lamination type cell (example 8) using the long wavelength photosensitive layer which made the same coloring matter R-10 stick to a porous diacid-ized tin semiconductor layer was also produced. The photosensitive layer of this diacid-ized tin semiconductor has the character [ open circuit voltage / (Voc) ] fundamentally in which it is low compared with the above-mentioned titanium oxide semiconductor photosensitive layer.

[0136]The lamination type cell (comparative examples 1-4) which laminated the same nature photosensitive layer of a dye sensitizing semiconductor as an object for comparison and the single cell (comparative examples 5-8) which consists of a single photosensitive layer were prepared for others.

[0137]7. The xenon lamp (USHIO electrical and electric equipment) of the measurement 500W of photoelectric conversion efficiency was equipped with the compensation filter for sunlight simulations (AM1.5 direct by Oriel) and the incident light intensity to the cell irradiated with the imitation sunlight adjusted to  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ .

[0138]The electric generating power of the produced photoelectrochemical cell was inputted into the current potential measuring device (sauce major unit 238 type made from a case rhe) and current/voltage characteristics were measured. Child (%) and the efficiency IPCE for incident light quantity of photoelectric current generating measured in the short circuit current density (Jsc) of the photoelectrochemical cell called for by this and 650 nm of red spectrum region the open circuit electromotive voltage (Voc) and the energy conversion efficiency ( $\eta$ ) were indicated to Table 1 with the lamination of the lamination cell.

[0139]

[Table 1]



[0140]The following things are clear from the result of Table 1.

1) The comparative examples 1-4 which laminated the same photosensitive layer of the optical absorption wavelength range comparing with the single cell (comparative examples 5-8) used as the component -- the short circuit current density  $J_{sc}$  and an energy conversion efficiency -- most --  $J_{sc}$  and the energy conversion efficiency of Examples 1-8 of the laminated structure according to the conditions of this invention improve to change not being seen.

[0141]2) From comparison of Example 3 and Example 4 when the upper levels' photosensitive layer is the same give a high energy conversion efficiency with as high  $J_{sc}$  as that by which the absorption wavelength of the photosensitive layer put on a bottom-of-the-heap part attains to long wavelength more.

[0142]3) Give a high energy conversion efficiency in the lamination cell using the combination of the same single cell from comparison of Examples 1 and 6 with  $J_{sc}$  with higher the long wavelength end of the optical absorption wavelength range arranging in the upper levels (incidence side) in order of short wavelength more.

[0143]4) Although  $V_{oc}$  is falling in a lamination cell from comparison of Examples 1 and 8 in Example 8 from which  $V_{oc}$  of a single cell differs in the range which are 0.42-0.66V compared with Example 1 which has the open circuit electromotive voltage  $V_{oc}$  of the single cell which constitutes a cell in 0.65-0.66V and the almost near range. It is because this has a rate as large as 19% which the standard deviation of  $V_{oc}$  of three sorts of single cells gives to average value and change of  $V_{oc}$  between single cells is large. However Example 8 has the merit that  $J_{sc}$  is high as compared with the comparative examples 1-8.

[0144]Thus it turns out that the lamination type solar cell made in accordance with the method of this invention is excellent in respect of condensing efficiency and  $J_{sc}$  and IPCE reflecting it and gives a high energy conversion efficiency from the result of the above-mentioned example. It turns out that a higher energy conversion efficiency is given in the cell which satisfies the various requirements especially shown in the claim.

[0145]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above the photoelectric transducer of this invention excels [ condensing efficiency ] in the energy conversion efficiency highly. Therefore the photoelectric cell which consists of this photoelectric transducer is

very effective as a solar cell.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 2] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 3] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 4] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 5] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 6] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 7] It is a sectional view showing the equivalent circuit of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 8] It is a sectional view showing the equivalent circuit of the desirable optoelectric transducer of this invention.

### [Description of Notations]

1 ... Optoelectric transducer

1a ... Leak hole

10 ... Conductive layer

10a ... Transparent conductive layer

11 ... Metal lead

2020a20b20c ... Photosensitive layer

21 ... Semiconductor particulate

22 ... Coloring matter

23 ... Charge transporting material

30 ... Charge transfer layer

40 ... Counter electrode conductive layer

40a ... Transparent counter electrode conductive layer

50 ... Substrate

50a ... Transparent substrate

60 ... Under coat

2 ... External circuit

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-319698  
(P2001-319698A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-139042 (P2000-139042)

(22) 出願日 平成12年 5 月11日 (2000. 5. 11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム (参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AA09 AS16 AS19 CC14

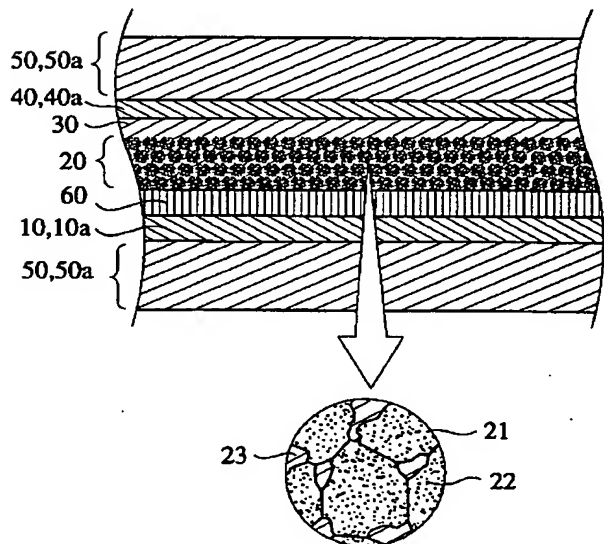
CC17 EE16 EE17 HH01 HH07

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57) 【要約】

【課題】 集光効率、対入射光量子効率 (IPCE)、ならびに短絡電流密度 (Jsc) の改善された色素増感型光電変換素子および光電池を提供する。

【解決手段】 多孔質半導体微粒子からなる2層以上の光アノードと、電荷輸送層と、対極とを有する光電変換素子において、前記2層以上の光アノードの光学吸収波長範囲の長波長端 (最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長) が互いに異なっていることを特徴とする光電変換素子。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 多孔質半導体微粒子からなる2層以上の光アノードと、電荷移動層と、対極とを有する光電変換素子において、前記2層以上の光アノードの光学吸収波長範囲の長波長端（最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長）が互いに異なることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 請求項1に記載の光電変換素子において、前記2層以上の光アノードは、光学吸収波長範囲の長波長端がより短波長の順に入射光側に配置されている光電変換素子。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の光電変換素子において、光アノード、電荷移動層および対極からなる単セルを2組以上積層してなる光電変換素子。

【請求項4】 請求項3に記載の光電変換素子において、前記単セルが電氣的に並列に結合され、かつ、各単セルが与える開放回路光起電圧の相対標準偏差が15%以下である光電変換素子。

【請求項5】 請求項3に記載の光電変換素子において、前記単セルが電氣的に直列に結合され、かつ、各単セルが与える短絡光電流の相対標準偏差が15%以下である光電変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子において、前記光アノードの少なくとも1つが、色素で増感されている光電変換素子。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の光電変換素子において、光入射側に最も近い光アノードが、色素で増感されている光電変換素子。

【請求項8】 請求項6又は7に記載の光電変換素子において、前記色素が有機金属錯体、フタロシアニン系、ポルフィリン系およびポリメチン系の色素から選ばれる色素である光電変換素子。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の光電変換素子において、前記各光アノードを構成する半導体微粒子が、チタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タングステン酸化物、ニオブ酸化物から選ばれる金属酸化物の少なくとも1種からなる光電変換素子。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の光電変換素子において、前記光アノードのうち少なくとも2つが、互いに異なる金属酸化物からなる光電変換素子。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の光電変換素子において、前記電荷移動層がイオン伝導性電解質である光電変換素子。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の光電変換素子において、前記電荷移動層が室温熔融塩電解質である光電変換素子。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の光電変換素子を用いた光電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体電極が積層された高効率の光電変換素子、光電池（特に太陽電池）に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 半導体電極の色素増感は電気化学的光エネルギー変換の手段として1970年代に基礎が確立した（H. Gerischer, Photochem. Photobiol., 16巻, p243-260, 1972年）。その後、色素吸着薄膜を電極に用いる増感方法に発展し（T. Miyasaka, et al., Nature, 277巻, p638-640, 1979年, 同, 表面, 19巻, p532-541, 1981年）、さらに半導体に吸着表面積の大きい微粒子凝集体を用いて集光効率の大幅改善が図られ、湿式の太陽電池として用いるレベルに向上した。とくに、色素増感酸化チタン半導体の微粒子の多孔質凝集層を電極に用いて得られる湿式太陽電池は、太陽光エネルギー変換効率と低コスト化の点でアモルファスシリコン太陽電池を凌駕することが期待される。現在の技術レベルとして、色素にルテニウム錯体を用いて800～900nmまでの可視光を利用でき、10%近い太陽光エネルギー変換効率を得られている。これらの基幹技術は、Nature, 353巻, p737-740, 1991年および米国特許4927721号、同5350644号、特開平5-504023等によって開示されている。これらの湿式太陽電池の太陽エネルギー変換効率を今後さらに改善する目的で重要なのが、入射光の集光と光子-電子の量子変換の効率を反映する対入光量子効率（IPCE）の向上（あるいは短絡光電流密度Jscの向上）と開回路光起電圧（Voc）の向上である。

【0003】 この目的のために、色素材料側の改良として、Chem. Commun., p1705-1706, 1997年には吸収波長領域を920nmまで広げたRu錯体系ブラック色素を単一の増感色素に用いて単一セルで光利用率を拡大し、Jscを増加させる技術が示されている。しかし、この技術では、感光波長領域が拡大する他方でIPCEやVocなどが目減りする結果、最終的な効率の改善は不十分である。また、J. Phys. Chem. B, 第103巻, p8940-8943にはp型半導体微粒子を色素で増感して光カソードに用いる方法、W099/163599号にはこの光カソードを色素増感n型半導体とを組合せて光利用効率をかせぐ方法が開示されているが、光カソード側の色素増感効率と光電流が光アノードのそれらに比べて極めて低いため、これらを直列に結合したセルでは光カソード側が電流のボトルネックとなり、変換効率が改善されない。

【0004】 一方、半導体材料の側の改善としてたとえば、J. Phys. Chem. B, 103巻, p9238-9332, 1999年には、伝導帯エネルギー準位の高いチタン酸ストロンチウムを用い、Vocを高める効果が示されているが、電子注入が不効率化した結果、IPCEとJscが減少して集光の効率が低下し、最終的な効率向上に至っていない。

【0005】 このように色素増感半導体によるエネルギー変換においては、光電変換の量子効率を反映する光電

流密度Jscと電子-正孔の電荷分離のエネルギー獲得を反映するVocが互いに取り合いの関係になり、これらの同時改良が難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エネルギー変換効率の改善された光電変換素子および光電池を提供することであり、とくに、集光効率、対入射光量子効率（IPCE）、ならびに短絡電流密度（Jsc）の改善された色素増感型光電変換素子および光電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、多孔質半導体微粒子からなる2層以上の光アノードと、電荷移動層と、対極とを有する光電変換素子において、光学吸収波長範囲の長波長端（最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長）が互いに異なる2以上の光アノードを用いることにより、集光効率、対入射光量子効率（IPCE）、ならびに短絡電流密度（Jsc）の改善された色素増感型光電変換素子が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0008】すなわち、本発明の光電変換素子は、入射光を効率良く集光するため、光学吸収波長範囲の異なる2以上の光アノードを積層したことを特徴とする。

【0009】また、本発明の光電池は、本発明の光電変換素子を用いたものである。

【0010】本発明は下記条件を満たすことにより、一層優れた光電変換効率を有する光電変換素子が得られる。

【0011】（1）前記2層以上の光アノードは、光学吸収波長範囲の長波長端がより短波長の順に入射光側に配置されていることが好ましい。

【0012】（2）光アノード、電荷移動層および対極からなる単セルを2組以上積層してなることが好ましく、前記単セルが電気的に並列に結合され、かつ、各単セルが与える開放回路光起電圧の相対標準偏差が15%以下であるか、又は、前記単セルが電気的に直列に結合され、かつ、各単セルが与える短絡光電流の相対標準偏差が15%以下であることが好ましい。

【0013】（3）前記光アノードの少なくとも1つが、色素で増感された多孔質半導体微粒子からなることが好ましく、光入射側に最も近い光アノードが、色素で増感された多孔質半導体微粒子からなることが好ましい。また、前記色素が有機金属錯体、フタロシアニン系、ポルフィリン系およびポリメチン系の色素から選ばれる色素であることが好ましい。

【0014】（4）前記各光アノードを構成する半導体微粒子が、チタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タングステン酸化物、ニオブ酸化物から選ばれる金属酸化物の少なくとも1種からなることが好ましい。また、前

記光アノードのうち少なくとも2つが、互いに異なる金属酸化物からなることが好ましい。

【0015】（5）前記電荷移動層が、イオン伝導性電解質又は室温溶融塩電解質であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子は、入射光を効率良く集光するため、感光波長範囲の長波長端の異なる光アノード（感光層）を複数用いることを特徴とする。ここで、「感光波長範囲の長波長端」とは、光アノードの最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長をいう。長波長端の異なる光アノードは、感光層に使用する半導体の種類および／または増感色素を選択することにより作製できる。

【0017】本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すような単セルを積層したものである。単セルは、透明導電層10a（又は導電層10）、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30、透明対極導電層40a（又は対極導電層40）の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。感光層は、1層でも多層構成でもよい。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10および／または対極導電層40側に、透明基板50a（または基板50）を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。この光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにしたものが光電池である。

【0018】本発明においては、感光波長領域の異なる複数の感光層のすべてに光を到達させるため、光入射側の感光層及び導電層（および必要に応じて用いるその支持体）が実質的に光学的に透明でなければならない。また、その他の感光層、導電層、支持体も同様に透明であり、上層の感光層を透過した光が導電層を透過し下層の感光層に至る状況が満足されていなければならない。ただし、最下層の感光層の導電性支持体は、その下層に感光層が配置していない場合は、不透明であってもよい。同様に、最下層が対極である場合は、対極およびその支持体は不透明であってもよい。

【0019】図1に示す単セルにおいて、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は光アノードとして働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感

光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等)では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。

【0020】(A) 光電変換素子の内部構造の具体例  
本発明の素子の積層構造について説明する。本発明の素子は、感光層を提供する複数の光アノードと電荷移動層と対極とが積層されて構成されることを特徴とする。さらに好ましくは、光学吸収波長の長波長端が互いに異なる複数の光アノードが積層されて構成される。すなわち、本発明の素子は、複数の光アノードの積層により入射光を効率良く集光することを目的として作られる。

【0021】ここで、積層構成の具体例を、図2から図6に示す。図2は、ガラスのような無色透明な支持体50aの両面に透明導電層10aを介して感光波長領域の異なる感光層20aと感光層20bが被覆され、その上層と下層に電荷移動層30が置かれ、最上部には対極として透明導電層40aを担持した無色透明な支持体50a、最下層には同じく対極として光反射性の不透明な対極導電層40を担持した支持体50が配置され、これらの電極層が互いに電氣的接合をとって積層された構造のセルである。導電層の10aと40aは同じ物質であっても異なっても良い。このセルにおいて、光は透明な対極層の側から入射し、電荷移動層30を透過した後に、感光層20aと感光層20bを順次通過して最下層の対極40で反射される。ここで、感光層は多孔質の半導体層であり、感光層20bは感光層20aに対してその感光波長領域がより長波長側であることが好ましく、感光層20aで吸収されなかった光は下層の感光層20bで吸収される。電荷移動層30はセル全体を通して共通の物質であることが好ましく、典型的には、イオン伝導性の溶融塩が用いられる。

【0022】図3は、図2と同様な感光層20a、20bを含むセルであるが、感光層20aに関して積層の順が異なる。最上層は対極でなく感光層20aとその支持体であり、その下層に電荷移動層30が置かれ、その下に、片面が透明導電層の対極40a、他の片面が透明導電層10aと感光層20bを被覆した透明基板50aが置かれる。それより下は図2と同様であり、入射した光は最終的に最下層の反射性対極で反射される。図3の構成は感光層全体の光吸収効率の点で、図2の構成よりも好ましい。すなわち、図2においては、入射光がはじめに電荷移動層によって一部吸収される場合があることから、集光の損失を伴う可能性がある。

【0023】図4の構成は、3種の感光波長領域の異なる感光層が用いられる例である。積層の順序は基本的に図3と同じであり、感光層20bの下層に対極(40aと50a)をはさんで感光層20cが追加される。ここで、感光層20cの感光波長領域は感光層20bの感光波長領域よりも長波長側に位置することが、集光効率の点で好ましい。具体的には、感光層20aは青色～緑色の領域を、感光層20bは緑色～赤色の領域を、感光層20cは赤色～赤

外の領域に感光性を持つよう設計される。

【0024】図5は、図4の積層構成に、電極の面抵抗を減じ電気伝導を向上させるための金属リード11を挿入させた構成である。リード層は通常幅の狭い格子状あるいは平行線状の配線パターンからなる。具体的には、線幅が10 $\mu$ mから1mm、厚さが0.1 $\mu$ mから1 $\mu$ mの配線として設けられる。金属リード11は透明導電層10aもしくは透明対極40aの電気伝導を向上させる目的で設けられ、透明導電層10aもしくは透明対極40aと電氣的に結合した構成をとる。具体的には、金属リードは透明導電層の内部もしくは透明導電層10aと支持体50aの間および/または透明対極導電層40aと支持体50aの間に挿入される。このリード層は不透明であってもよく、典型的には低電気抵抗の金属材料によって作られる。

【0025】図6は、3種の感光波長領域の異なる感光層と、1層の共通対極を用いた構成の例である。ガラスのような透明な支持体50aを3枚使用し、第1の支持体50aの下面に感光層20aを設け、第2の支持体50aの上面に感光層20bを設けるとともに下面に感光層20cを設け、第3の支持体50aの上面に共通対極40を設け、前記感光層20aと20bとの間及び、感光層20cと対極40との間にそれぞれ電荷移動層30を充填した構成からなる。感光層20b、第2の支持体50a及び感光層20cを貫通する電荷移動用のリーク孔1aにより、感光層20a、20b、20cと対極40とは、それぞれ電荷移動層30を介して接している。

【0026】図2から図6の基本構成において、セル性能の改善のために各種の補助層を挿入して用いることができる。感光層の下地として感光層と透明導電層の間に、下塗り層を設けることができる。さらに感光層と対極層との間に電氣的短絡防止のためのスペーサー層を設けるなど、層構成を適宜改変することもできる。

【0027】上記の本発明の積層型構造セルにおいて、個々の感光層と対極の電氣的結線のやりかたは、目的とする出力(起電圧と電流)に応じてあらゆる方法が可能であるが、好ましい方法は下記に示す結線方法である。

1) 全ての対極を外部回路で結合して共通対極とし、また、個々の感光層の下地の透明導電層を同じく外部回路で結合して共通アノードとする。すなわち、感光層と対極の組合せからなる単セルが、等価回路として並列に配線されて構成される積層構造型セル。

2) 対極と、これと対向する感光層の下地の透明導電層からなる個々の単セルが、等価回路として直列に結線して構成される積層構造型セル。

【0028】図7、図8には、これらを単セル3個からなる積層構造型セルを例として、等価回路で示した。上記の1)と2)の構成のうち、より好ましいのは並列回路からなる1)の構成(図7)である。また、1)と2)の配線形態(並列と直列)を両方取り入れた複合回路も本発明のセルに用いることができる。

【0029】上記の配線形態に関連し、積層型セルを構

成する単セルの出力特性は、積層型セルの性能の安定性を確保する目的で、以下のいずれかの条件を満たすことが好ましい。

① 光アノードと対極からなる複数の単セルが、これらの単セルを積層したセルの等価回路において電氣的に並列に結合され、個々の単セルが与える開放回路起電圧 ( $V_{oc}$ ) の標準偏差が平均値に対して与える割合が15%以内であること。

② 光アノードと対極からなる複数の単セルが、これらの単セルを積層したセルの等価回路において電氣的に直列に結合され、個々の単セルが与える短絡光電流 ( $I_{sc}$ ) の標準偏差が平均値に対して与える割合が15%以内であること。

#### 【0030】(B) 導電性支持体

最下層の導電性支持体以外は、光透過の必要性から透明導電性材料を用いる必要がある。透明導電性支持体は、透明導電層とそれを担持する透明基板の2層によって構成される。透明導電層に用いる導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたものなど）が挙げられる。このなかで光学的透明性の点から好ましいものは、導電性金属酸化物（特にフッ素をドーピングした二酸化スズ）である。

【0031】導電性支持体は表面抵抗が低い程良い。好ましい表面抵抗の範囲は $100\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $40\Omega/\square$ 以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常 $0.1\Omega/\square$ 程度である。

【0032】透明導電性支持体は実質的に透明であることが必要であり、 $400\sim 900\text{nm}$ の波長範囲において、光全体の透過率は、50%以上であるのが好ましく、70%以上であるのが特に好ましい。

【0033】十分な透明性を確保し、かつ、高い導電性を持たせるために、導電性金属酸化物の塗布量は支持体 $1\text{m}^2$ 当たり $0.01\sim 100\text{g}$ とするのが好ましい。その導電層の厚さは $0.02\sim 10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0034】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、シンジオタクチックポリステレン (SPS)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート (PAr)、ポリスル

ホン (PSF)、ポリエステルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド (PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体 $1\text{m}^2$ 当たり $0.01\sim 100\text{g}$ とするのが好ましい。

【0035】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

#### 【0036】(C) 感光層

感光層において、半導体はいわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体微粒子では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は光励起下で伝導体電子がキャリアとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

##### 【0037】(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0038】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0039】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 等であり、より好ましくは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ または $\text{CuInSe}_2$ であり、特に好ましくは $\text{TiO}_2$ また



はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。

【0040】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。

【0041】半導体微粒子の粒径は一般にnm～ $\mu$ mのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5～200nmであるのが好ましく、8～100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は0.01～10 $\mu$ mが好ましい。

【0042】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0043】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）に記載のゲル-ゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0044】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、バーブらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0045】（2）半導体微粒子層の形成  
半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては塗布法及び印刷法が代表的である。

【0046】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾルーゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

【0047】分散媒としては、水又は各種の有機溶媒

（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が使用可能である。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてもよい。

【0048】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0049】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01～500Poise）ではエクストルージョン法、キャスト法、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて適宜湿式製膜方法を選択すればよい。

【0050】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布にはエクストルージョン法又はスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布してもよく、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りする場合にはスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0051】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、各光アノードの半導体微粒子層の好ましい厚さは0.5～30 $\mu$ mである。光入射の反対側の最下層以外の層は、光吸収を行うとともに光を透過させる必要があるため、半導体微粒子層の厚さは、1～10 $\mu$ mが好ましく、2～9 $\mu$ mがより好ましく、4～7 $\mu$ mがさらに好ましい。最下層はこれより厚くても構わない。各光アノードにおいて、半導体微粒子の支持体1m<sup>2</sup>当たり塗布量は0.5～30gが好ましく、3～12gがより好まし



い。

【0052】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉍酸の存在下での加熱処理等により可能となる。

【0053】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0054】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

#### 【0055】(3) 色素

感光層に用いる増感色素としては、有機金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

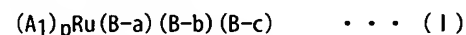
【0056】こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基(interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0057】以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

#### 【0058】(a) 金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

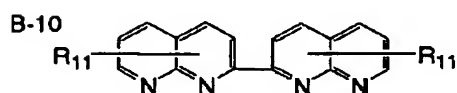
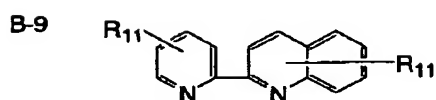
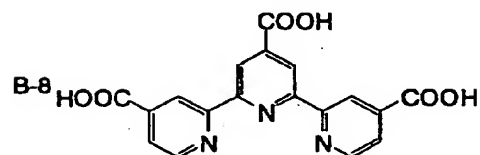
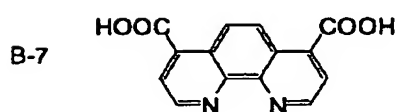
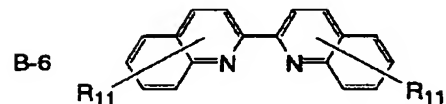
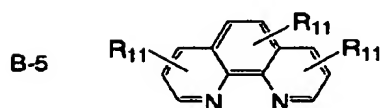
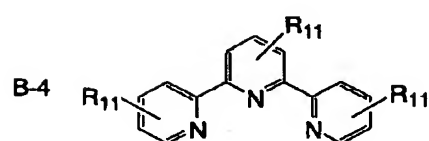
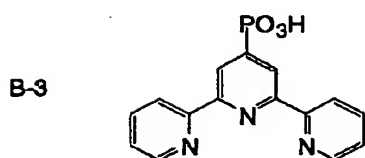
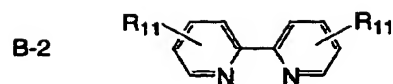
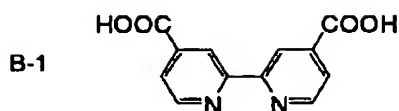
【0059】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(1)：



により表されるのが好ましい。一般式(1)中、A<sub>1</sub>はCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0～3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-10：

#### 【0060】

##### 【化1】



【0061】（ただし、 $R_{11}$ は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基（これらの酸基は塩を形成していてもよい）が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリ

ール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。）により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なってもよい。

【0062】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】

【化2】

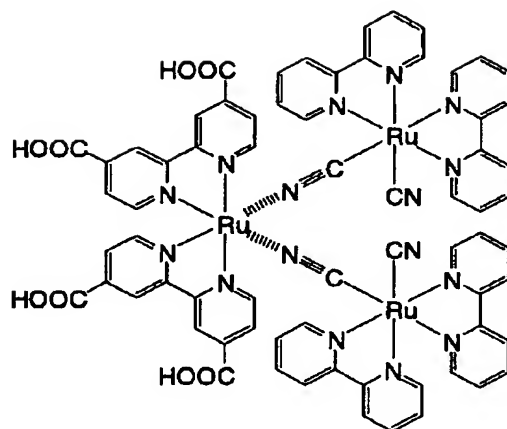
$$(A_1)_pRu(B-a)(B-b)(B-c) \quad \dots (1)$$

	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>11</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-6	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

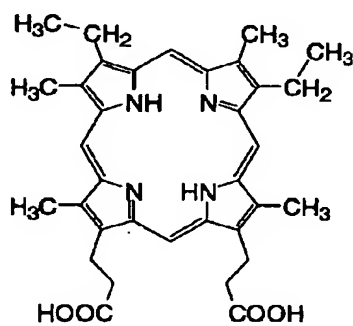
【0064】

【化3】

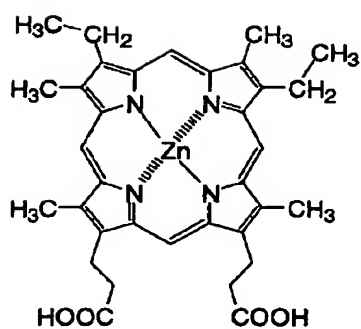
R-14



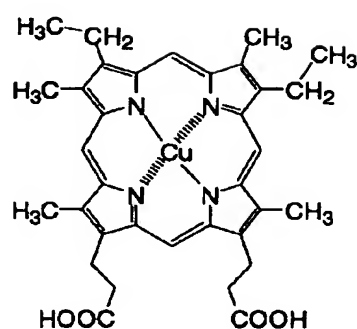
R-15



R-16

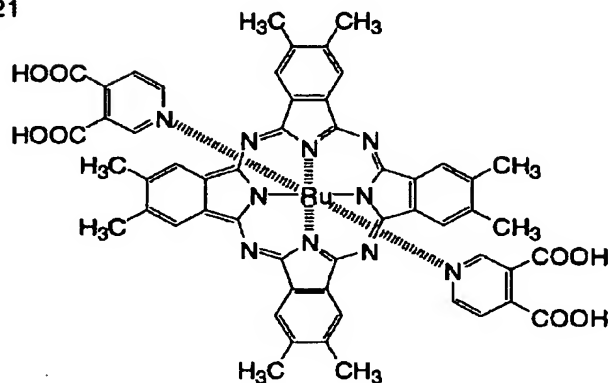
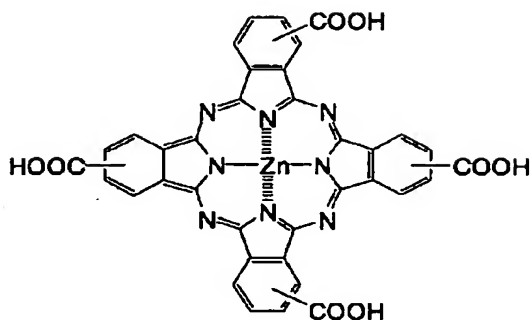
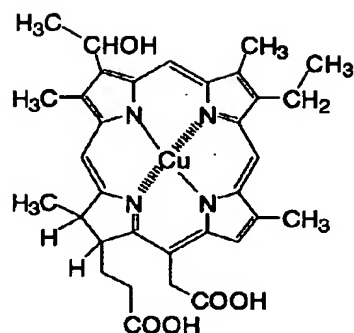
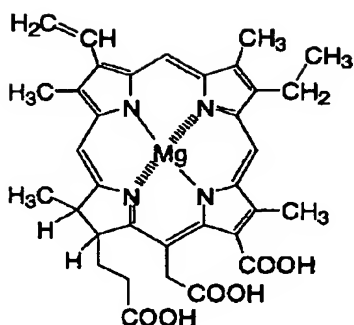


R-17



【0065】

【化4】



ド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. S turmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. v

ol. IV, part 8, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0068】その他、フタロシアニンおよびナフタロシアニンとその誘導体、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニンとその誘導体、テトラフェニルボルフィリンやテトラアザボルフィリンを含むボルフィリン類とその誘導体、金属ボルフィリンとその誘導体、なども好ましく用いることができる。さらに、色素レーザー用に用いられる色素類も本発明に用いることができる。

【0069】(4) 半導体微粒子への色素の吸着  
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセタミド等）、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0070】色素の溶液の粘度についても、半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.01~500Poise）ではエクストルージョン法の他に各種印刷法が適当であり、また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法またはスピン法が適当であり、いずれも均一な膜にすることが可能である。

【0071】このように色素の塗布液の粘度、塗布量、導電性支持体、塗布速度等に応じて、適宜色素の吸着方

法を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0072】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80℃の間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

【0073】色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積（1m<sup>2</sup>）当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。

【0074】会合のような色素同士の相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

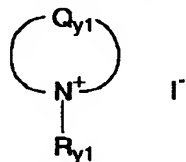
【0075】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0076】(D) 電荷移動層  
電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、②固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料を用いることもできる。これらは、併用することができる。

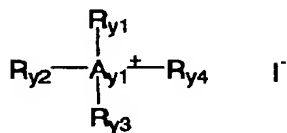
【0077】(1) 熔融塩電解質  
熔融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から好ましい。本発明の光電変換素子に熔融塩電解質を用いる場合は、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いることができ

る。

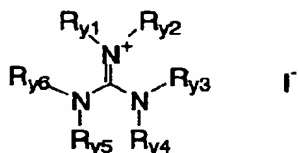
【0078】好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) のいずれ



... (Y-a)



... (Y-b)



... (Y-c)

【0080】一般式 (Y-a) 中、 $Q_{y1}$ は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $Q_{y1}$ は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0081】 $Q_{y1}$ により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 $Q_{y1}$ により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0082】一般式 (Y-b) 中、 $A_{y1}$ は窒素原子又はリン原子を表す。

【0083】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の $R_{y1} \sim R_{y6}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基

(好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $\alpha$ -オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基 (好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であ

かにより表されるものが挙げられる。

【0079】

【化5】

っても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0084】また、一般式 (Y-b) 中の $R_{y1} \sim R_{y4}$ のうち2つ以上が互いに連結して $A_{y1}$ を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中の $R_{y1} \sim R_{y6}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0085】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の $Q_{y1}$ 及び $R_{y1} \sim R_{y6}$ は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基 (フェノキシ基等)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基 (エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホンニル基 (メタンスルホンニル基、ベンゼンスルホンニル基等)、アシルオキシ基 (アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホンニルオキシ基 (メタンスルホンニルオキシ基、トルエンスルホンニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基 (N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フェニル基、トルイル基等)、複素

環基（ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等）、アルケニル基（ビニル基、1-プロペニル基等）等が挙げられる。

【0086】一般式（Y-a）、（Y-b）又は（Y-c）により表される化合物は、Qy1又はRy1～Ry6を介して多量体を形成してもよい。

【0087】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン（Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等）、NSC<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、P

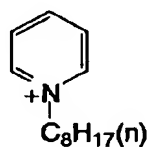
F<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>等が好ましい例として挙げられ、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>であるのがより好ましい。また、Li<sup>+</sup>など他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0088】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0089】

【化6】

(Y1)



X<sup>-</sup>

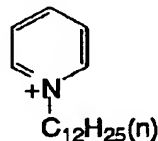
Y1-1 X=I

Y1-2 X=BF<sub>4</sub>

Y1-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y1-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y2)



X<sup>-</sup>

Y2-1 X=I

Y2-2 X=BF<sub>4</sub>

Y2-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y2-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y3)



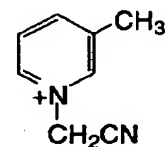
X<sup>-</sup>

Y3-1 X=I

Y3-2 X=BF<sub>4</sub>

Y3-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y4)



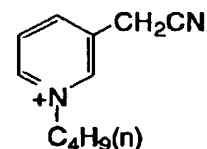
X<sup>-</sup>

Y4-1 X=I

Y4-2 X=BF<sub>4</sub>

Y4-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y5)



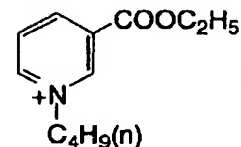
X<sup>-</sup>

Y5-1 X=I

Y5-2 X=BF<sub>4</sub>

Y5-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y6)



X<sup>-</sup>

Y6-1 X=I

Y6-2 X=BF<sub>4</sub>

Y6-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0090】

【化7】



(Y7)

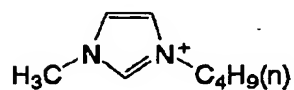
X<sup>-</sup>

Y7-1 X=I

Y7-2 X=BF<sub>4</sub>Y7-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y7-4 X=Br

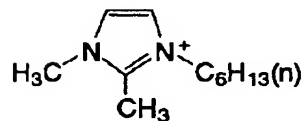
(Y8)

X<sup>-</sup>

Y8-1 X=I

Y8-2 X=BF<sub>4</sub>Y8-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

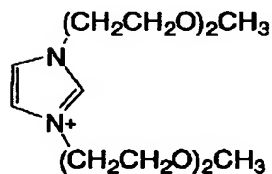
(Y9)

X<sup>-</sup>

Y9-1 X=I

Y9-2 X=BF<sub>4</sub>Y9-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

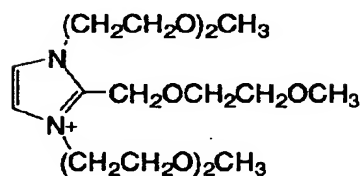
(Y10)

X<sup>-</sup>

Y10-1 X=I

Y10-2 X=BF<sub>4</sub>Y10-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

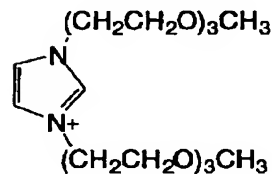
(Y11)

X<sup>-</sup>

Y11-1 X=I

Y11-2 X=BF<sub>4</sub>Y11-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y12)

X<sup>-</sup>

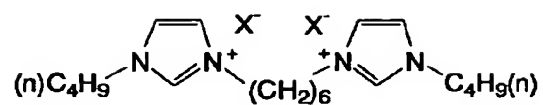
Y12-1 X=I

Y12-2 X=BF<sub>4</sub>Y12-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0091】

【化8】

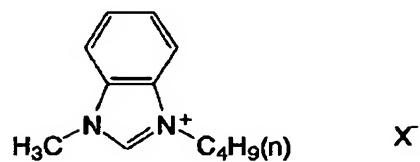
(Y13)



Y13-1 X=I

Y13-2 X=BF<sub>4</sub>Y13-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

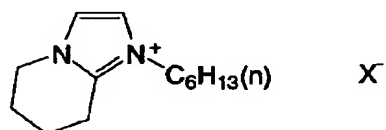
(Y14)



Y14-1 X=I

Y14-2 X=BF<sub>4</sub>Y14-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

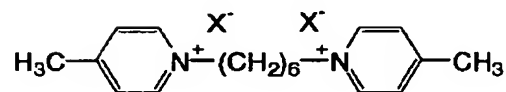
(Y15)



Y15-1 X=I

Y15-2 X=BF<sub>4</sub>Y15-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

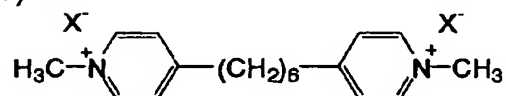
(Y16)



Y16-1 X=I

Y16-2 X=BF<sub>4</sub>Y16-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y17)

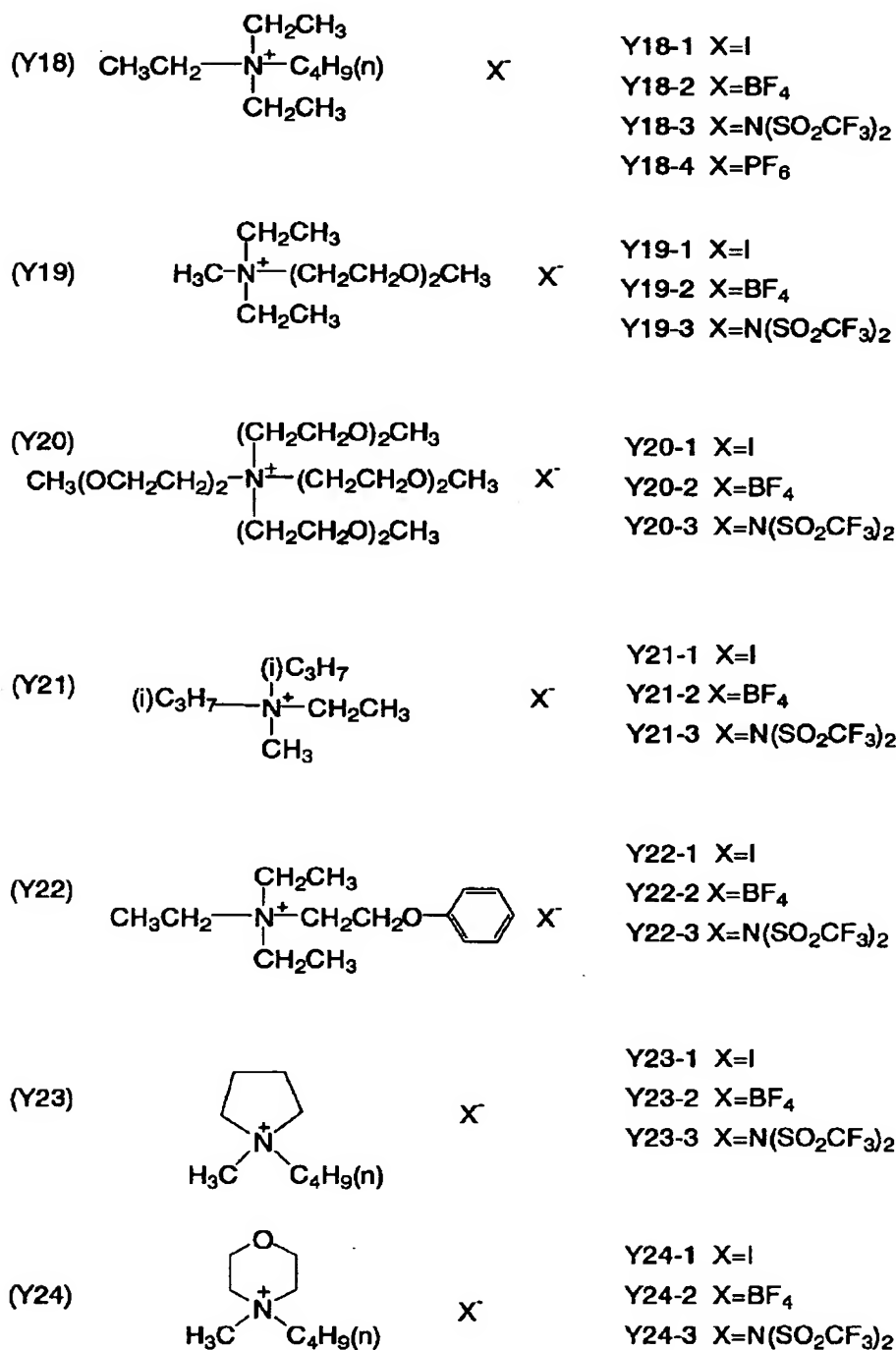


Y17-1 X=I

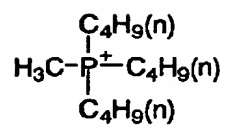
Y17-2 X=BF<sub>4</sub>Y17-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0092】

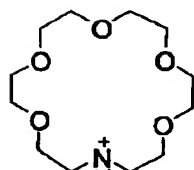
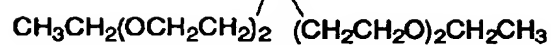
【化9】



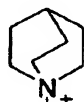
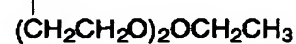
(Y25)

 $\text{X}^-$ Y25-1  $\text{X}=\text{I}$ Y25-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y25-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

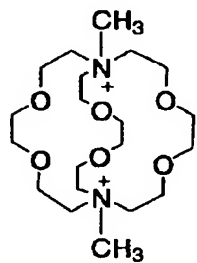
(Y26)

 $\text{X}^-$ Y26-1  $\text{X}=\text{I}$ Y26-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y26-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

(Y27)

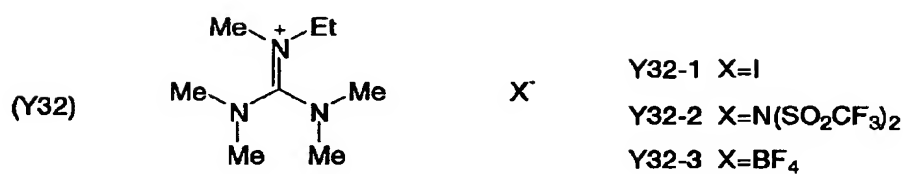
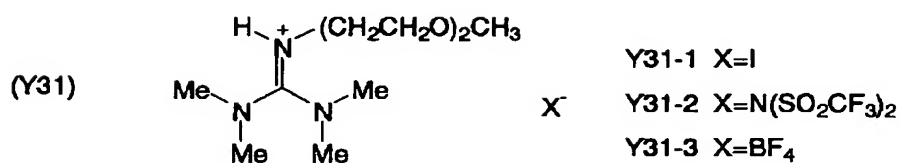
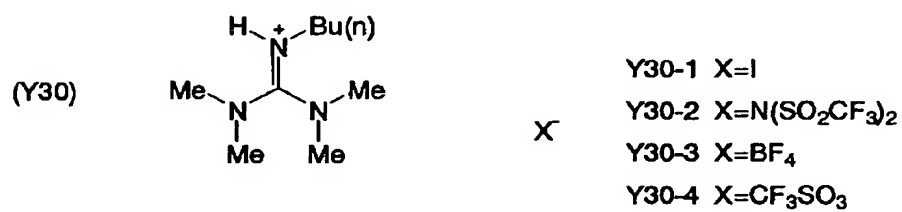
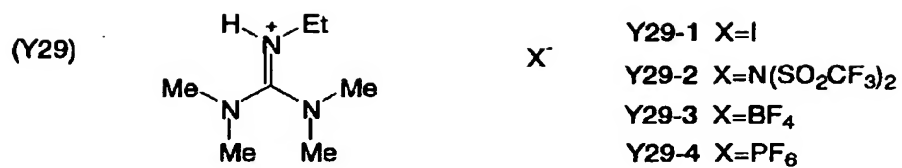
 $\text{X}^-$ Y27-1  $\text{X}=\text{I}$ Y27-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y27-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

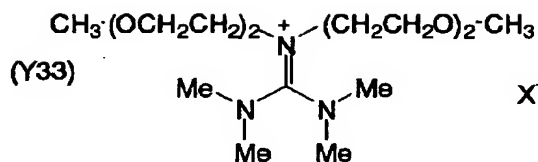
(Y28)

 $\text{X}^-$  $\text{X}^-$ Y28-1  $\text{X}=\text{I}$ Y28-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y28-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

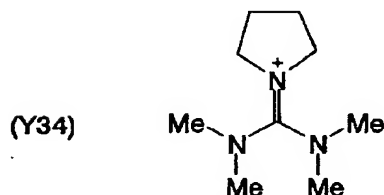
【0094】

【化11】

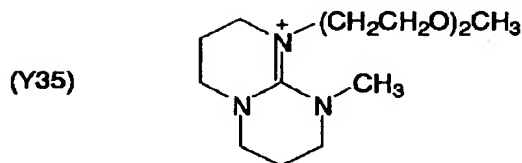




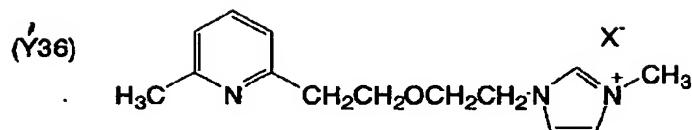
Y33-1 X=I

Y33-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y33-3 X=BF<sub>4</sub>

Y34-1 X=I

Y34-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y34-3 X=BF<sub>4</sub>

Y35-1 X=I

Y35-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y35-3 X=BF<sub>4</sub>

Y36-1 X=I

Y36-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y36-3 X=BF<sub>4</sub>

【0096】上記溶融塩電解質には、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

【0097】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0098】(2) 電解液

電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本

発明の電解質はI<sub>2</sub>とヨウ化物の組み合わせ(ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨードイド、ピリジニウムヨードイド、イミダゾリウムヨードイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など)、Br<sub>2</sub>と臭化物の組み合わせ(臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など)のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセナーフェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲ

ン色素、ヒドロキノノーキノンをを用いることができる。この中でもI<sub>2</sub>とLiIやビリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0099】好ましい電解質濃度は0.1M以上15M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上10M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0100】本発明で電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0101】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

#### 【0102】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1および2”(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem.

Int. Ed. Engl., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0103】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ビリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

#### 【0104】(4) 正孔輸送材料

本発明では、電解質の替わりに有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。

#### 【0105】(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagenet al., Synthetic Metal 89(1997)215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジ-p-メトキシフェニルアミン) 9, 9'-スピロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびW097/10617)、1, 1'-ビス{4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフエニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473

号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキザジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号)等に表示される芳香族アミン類を好ましく用いることができる。

【0106】また、 $\alpha$ -オクチルチオフェンおよび $\alpha, \omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557)、ヘキサドデシルドデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2,8-ジヘキシルアンスラ[2,3-b':6,7-b'']ジチオフェン(JACS, Vol120, NO. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., J. Chem. Lett. 1997, p471)、"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4"(NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトリジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0107】正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-ブプロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]のような塩を添加しても構わない。

【0108】(b) 無機正孔輸送材料  
無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。

【0109】p型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以上10<sup>4</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以下であり、さらに好ましくは10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以上10<sup>3</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以下である。また、電荷移動層の好ましい導電率は10<sup>-8</sup>S/cm以上10<sup>2</sup>S/cm以下であり、さらに好ましくは10<sup>-6</sup>S/cm以上10<sup>5</sup>S/cm以下である。

【0110】(5) 電荷移動層の形成  
電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体微粒子含有層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは半導体微粒子含有層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0111】前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0112】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏れ防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法もあり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。

【0113】固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0114】量産化を考える場合、固体化できない電解液や湿式の正孔輸送材料の場合には、塗設後速やかにエッジ部分を封止することで対応も可能であるが、固体化可能な正孔輸送材料の場合は湿式付与により正孔輸送層を膜形成した後、例えば光重合や熱ラジカル重合等の方法により固体化することがより好ましい。このように膜付与方式は液物性や工程条件により適宜選択すればよい。

【0115】なお、電荷移動層中の水分としては10,000ppm以下が好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0116】(E) 対極  
対極は、光電変換素子の正極として作用するものであ



り、最下層の対極以外は、光透過の必要性から前述の導電性支持体と同様の透明導電性材料を用いる必要がある。対極導電層に用いる導電材としては、金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、 $3\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。対極導電層が金属製である場合は、その厚さは好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ の範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $80\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $20\Omega/\square$ 以下である。

【0117】対極は、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着（PVD、CVD）するか、導電層を有する基板の導電層側に貼り付ければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0118】最下層の対極（対極より下、すなわち光入射面の反対側に感光層がない場合）は不透明であっても良い。光の捕獲率を高める観点からは、最下層の対極は光反射性が大きい程好ましい。最下層の対極は、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。

【0119】(F) その他の層  
電荷移動層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合、対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましいのは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ であり、さらに好ましくは $\text{TiO}_2$ である。下塗り層はElectrochim. Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は $5\sim 1000\text{nm}$ 以下であり、 $10\sim 500\text{nm}$ がさらに好ましい。

【0120】また、電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性および塗膜の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に

応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

【0121】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。本実施例では、図4の層構成、図7の等価回路からなる積層型電池を下記の手順で組み立てた。

【0122】1. 透明導電性支持体の作製

1) 最上部の感光層用支持体

厚さ $0.4\text{mm}$ の無アルカリガラスの基板の片面に、CVD法によってフッ素ドーピング型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、厚さ $600\text{nm}$ 、面抵抗約 $15\Omega/\square$ 、光透過率（ $500\text{nm}$ ）が85%の導電性二酸化スズ膜を片面に被覆した透明導電性支持体を形成した。

2) 中間部、最下部の感光層用支持体

厚さ $0.4\text{mm}$ の無アルカリガラスの基板の片面に、上記の1)と同様にしてCVD法によってフッ素ドーピング型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、さらにもう片面に、厚さ $200\text{nm}$ 、面抵抗約 $6\Omega/\square$ 、光透過率（ $500\text{nm}$ ）が90%の導電性ITO（インジウムスズ酸化物）をCVD法によって被覆し、両面が透明導電膜で被覆された支持体を形成した。これらの導電膜のなかで、二酸化スズ膜は、色素増感半導体の感光層を担持する下地として、ITO膜は、対極として用いる。

【0123】2. 二酸化チタン粒子含有塗布液の調製

C. J. BarbeらのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻, p3157の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を $230^\circ\text{C}$ に設定して二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の一次粒子の平均サイズは約 $10\text{nm}$ であった。

【0124】この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール（平均分子量20,000、和光純薬製）を添加し、混練して粘性の塗布用エマルジョンを得た。

【0125】3. 二酸化チタン半導体微粒子層の作製

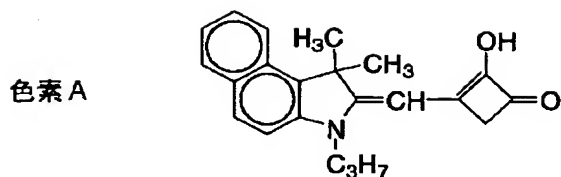
上記1の1)と2)で作製した2種の透明導電性基板の二酸化スズ被覆面側にこの塗布液をドクターブレード法で $100\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$ で60分間乾燥した後、電気炉で $500^\circ\text{C}$ にて30分間焼成して二酸化チタン層を被覆した。二酸化チタンの被覆量は $10\text{g}/\text{m}^2$ であり、膜厚は $8\mu\text{m}$ であった。

【0126】4. 色素吸着溶液の調製

$400\sim 600\text{nm}$ までの比較的短波長の可視波長領域に吸収をもつ感光色素として、下記の構造式のポリメチン色素（色素A）を、エタノール：DMSO（95：5）の混合溶媒に $0.0001\text{mol}/\text{L}$ の濃度で溶解し、添加剤としてケノデオキシコール酸を $0.04\text{mol}/\text{L}$ 添加し、最上部の感光層に用いる増感色素の吸着用溶液Aを調製した。

【0127】

【化13】



【0128】長波長側に750nmまで吸収を持ち、青色～緑色領域に吸収ピークを有する感光色素として、前述の具体例のRu錯体色素（色素R-1）を、乾燥したアセトニトリル：t-ブタノール（1：1）の混合溶媒に濃度 $3 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ に溶解して、中間部の感光層に用いる増感色素の吸着溶液Bを調製した。

【0129】また、長波長側に900nmまで吸収を有する赤色感光色素として、具体例のRu錯体色素（色素R-10）を、アセトニトリル：t-ブタノール（1：1）の混合溶媒に濃度 $5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ に溶解し、さらに会合防止剤として、p-ノニルフェノキシエトキシブチルスルホン酸ナトリウムを0.5重量%添加して溶解し、最下部の感光層に用いる増感色素の吸着用溶液Cを調製した。

#### 【0130】5. 色素の吸着

二酸化チタン微粒子層が塗設された基板のうち、片面が導電性の基板（最上部感光層用）を、上記の吸着用色素溶液Aに、両面が導電性の基板を吸着用色素溶液BとCに各々に浸漬して、攪拌下40℃で3時間放置した。このようにして二酸化チタン微粒子層に色素を染着させたのち、電極をアセトニトリルで洗浄し、最上部用、中間部用、最下部用の3種の感光層に用いる色素増感電極を作製した。

#### 【0131】6. 光電池の作製

3種の色素増感TiO<sub>2</sub>電極のTiO<sub>2</sub>層を1辺10mmの正方形となるよう周囲の層を掻き落として面積1.0cm<sup>2</sup>の受光層を成形した。これらの基板を、図4の層構成にしたがって感光層と対極層が向かい合うように最上部～中間部～最下部の順に重ね合わせた。さらに、最下部の感光層の下には光反射性の対極として、白金蒸着ガラス基板を配置させた。これらの基板の間には、フレーム形状のスペーサーとして熱圧着性のポリエチレンフィルム（厚さ20μm）を感光層を取り囲むように挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120℃に加熱し積層された複数の基板を圧着して固定した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。

【0132】次に、スペーサーのコーナー部にあらかじめ設けた電解液注液用の小孔を通して、電解液としてY7-Y8-1/30素=15:35:1（重量比）の組成から成る室温熔融塩を50℃のもとで毛細管現象を利用して電極間の空間にしみこませた。以上のセル組立て工程と、電解液注入の工程をすべて上記の露点-60℃の乾燥空気中で実施した。熔融塩の注入後、真空中でセルを数時間吸引しセル内部の脱気を行い、終了後に注液用の小孔を低融点ガラスで封じた。

【0133】このようにして、波長特性の異なる感光層が積層された本発明の色素増感半導体湿式光電池（実施例1）を作製した。

【0134】同様の方法で、3種の感光波長領域の異なる感光層の積層の順序を変えて積層した積層型セル（実施例5、6）も作製した（ここでは上記の方法にならって最上部の感光層の色素吸着には、片面導電性の基板を適宜使用した）。また、3種の感光層のうち2種のみを積層し、最下層に光反射性白金対極を配置した積層型セル（実施例2～4、7）も作製した。

【0135】さらに、長波長感光層において、上記のR-10色素で増感した酸化チタン層に代えて、同じ色素R-10を多孔質の二酸化スズ半導体層に吸着させた長波長感光層を用いた積層型セル（実施例8）も作製した。この二酸化スズ半導体の感光層は、上記の酸化チタン半導体感光層に比べて開放回路電圧（Voc）が基本的に低いという性質を持つ。

【0136】他に、比較用として、同一の色素増感半導体質感光層を積層した積層型セル（比較例1～4）、及び単一の感光層からなる単セル（比較例5～8）を用意した。

#### 【0137】7. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriel社製AM1.5direct）を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm<sup>2</sup>に調整された模擬太陽光を照射した。

【0138】作製した光電気化学電池の電気出力を電流電圧測定装置（ケースレー製ソースメジャーユニット238型）に入力し、電流-電圧特性を測定した。これにより求められた光電気化学電池の短絡電流密度（Jsc）、赤色領域650nmにおいて計測した光電流発生時の対入射光量子効率IPCE（%）、開放回路起電圧（Voc）、エネルギー変換効率（η）を、積層セルの層構成とともに表1に記載した。

#### 【0139】

#### 【表1】

実施例No.	感光層の積層構造			短絡電流密度 Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	650nmにおける IPCE (%)	開放回路起電圧 Voc (V)	エネルギー 変換効率 (%)
	最上部(入射側) 吸着色素(半導体層) 色素A(TiO <sub>2</sub> )	中間部 吸着色素(半導体層) 色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	最下部 吸着色素(半導体層) 色素R-10(TiO <sub>2</sub> )				
実施例1	色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	18.0	80	0.65	8.2
実施例2	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	—	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	16.5	55	0.66	7.6
実施例3	色素A(TiO <sub>2</sub> )	—	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	14.1	40	0.67	6.8
実施例4	色素A(TiO <sub>2</sub> )	—	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	16.0	50	0.66	7.4
実施例5	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	—	色素A(TiO <sub>2</sub> )	14.3	51	0.65	6.5
実施例6	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	15.2	51	0.66	7.0
実施例7	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	—	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	14.3	51	0.65	6.5
実施例8	色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(SnO <sub>2</sub> )	15.5	48	0.55	5.9
比較例1	色素A(TiO <sub>2</sub> )	同左	同左	7.0	10	0.65	3.2
比較例2	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	同左	同左	13.0	40	0.66	6.0
比較例3	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	同左	同左	13.5	50	0.65	8.2
比較例4	色素R-10(SnO <sub>2</sub> )	同左	同左	12.0	45	0.42	3.0
比較例5	色素A(TiO <sub>2</sub> )	—	—	6.9	9	0.65	3.1
比較例6	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	—	—	12.8	37	0.66	5.9
比較例7	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	—	—	13.2	47	0.65	6.1
比較例8	色素R-10(SnO <sub>2</sub> )	—	—	11.8	42	0.42	2.9

【0140】表1の結果から、以下のことが明らかである。

1) 光学吸収波長範囲の同じ感光層を積層した比較例1～4は、その構成要素となっている単セル(比較例5～8)と比較して、短絡電流密度Jsc、エネルギー変換効率ともにほとんど変化が見られないのに対して、本発明の条件に従った積層構造の実施例1～8はJsc及びエネルギー変換効率が向上する。

【0141】2) 実施例3と実施例4の比較から、上層部の感光層が同一の場合は、最下層部に置かれる感光層の吸収波長がより長波長に及ぶものほど高いJscと高いエネルギー変換効率を与える。

【0142】3) 実施例1、5、6の比較から、同一の単セルの組合せを用いる積層セルでは、光学吸収波長範囲の長波長端がより短波長の順に上層部(入射側)に配置するほうがより高いJscと高いエネルギー変換効率を

与える。

【0143】4) 実施例1、8の比較から、セルを構成する単セルの開放回路起電圧Vocが0.65～0.66Vとほぼ近い範囲にある実施例1に比べて、単セルのVocが0.42～0.66Vの範囲でばらつく実施例8では積層セルにおいてVocが低下しているが、これは3種の単セルのVocの標準偏差が平均値に対して与える割合が19%と大きく、単セル間のVocの変動が大きいためである。しかし、実施例8は比較例1～8と比較するとJscが高いというメリットを有する。

【0144】このように、上記実施例の結果から、本発明の方法に従って作られる積層型太陽電池が、集光効率とそれを反映するJsc、IPCEの点で優れ、高いエネルギー変換効率を与えることがわかる。また、とくに、請求項に示した各種要件を満たすセルにおいてはより高いエネルギー変換効率を与えることがわかる。

【0145】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の光電変換素子は、集光効率が高くエネルギー変換効率に優れている。したがって、かかる光電変換素子からなる光電池は、太陽電池として極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の等価回路を示す断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の等価回路を示す断面図である。

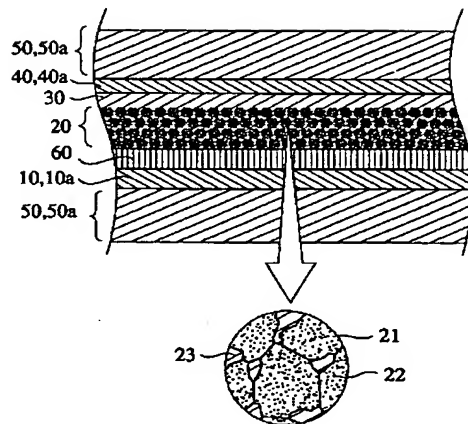
【符号の説明】

- 1・・・光電変換素子
- 1a・・・リーク孔
- 10・・・導電層
- 10a・・・透明導電層
- 11・・・金属リード
- 20、20a、20b、20c・・・感光層
- 21・・・半導体微粒子
- 22・・・色素
- 23・・・電荷輸送材料
- 30・・・電荷移動層
- 40・・・対極導電層

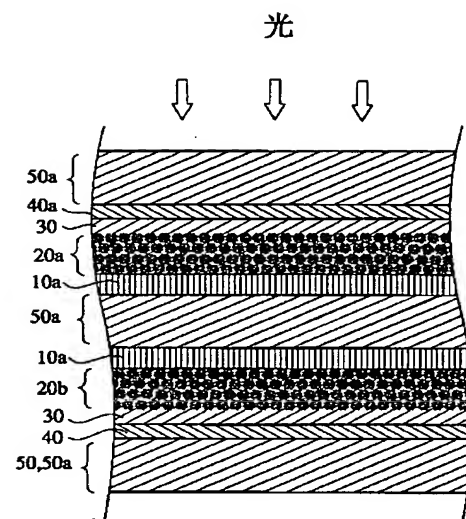
40a . . . 透明対極導電層  
 50 . . . 基板  
 50a . . . 透明基板

60 . . . 下塗り層  
 2 . . . 外部回路

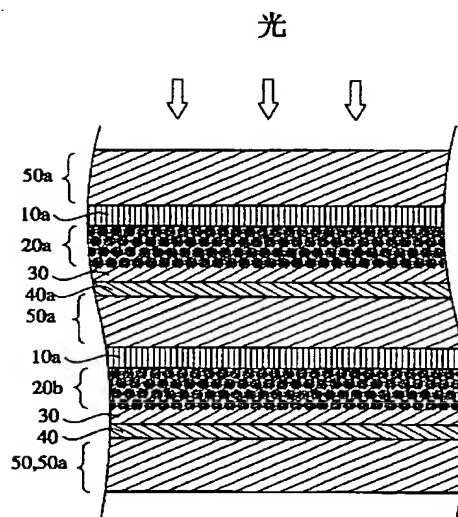
【図1】



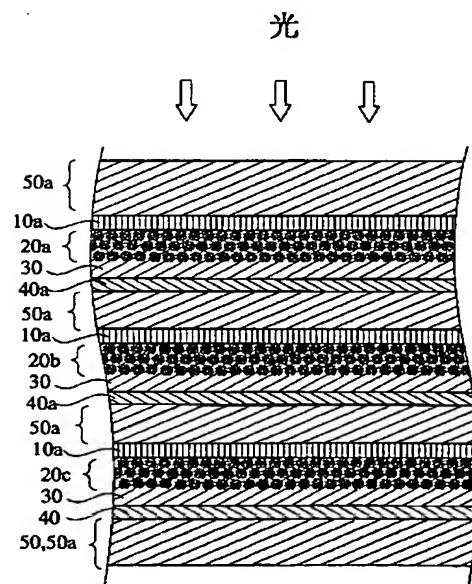
【図2】



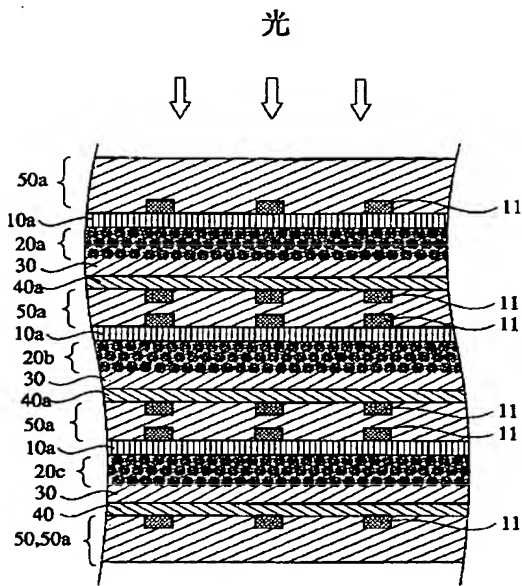
【図3】



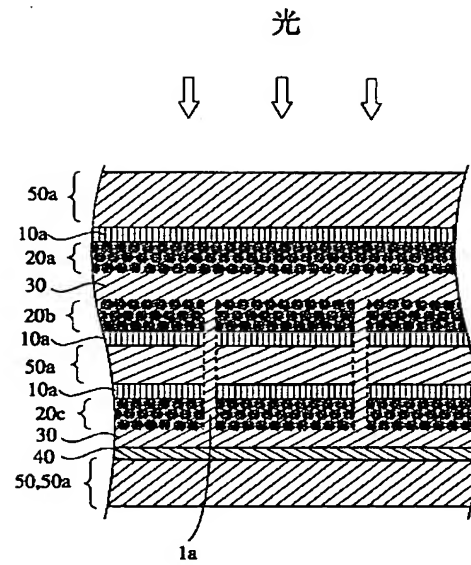
【図4】



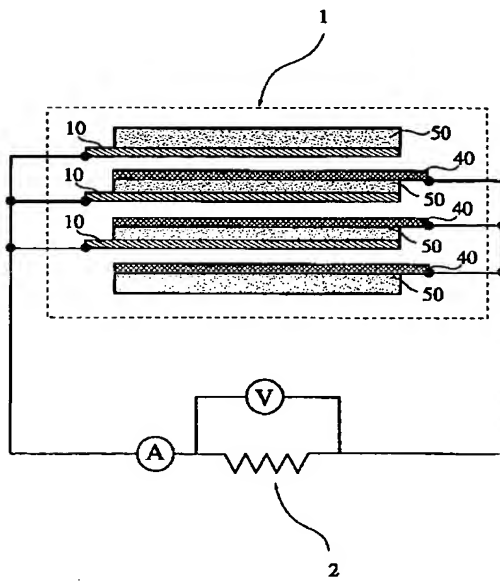
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

